HANDBUCH DER PFLANZENANALYSE

HERAUSGEGEBEN VON

G. KLEIN
WIEN UND HEIDELBERG

DRITTER BAND

SPEZIELLE ANALYSE

ZWEITER TEIL

ORGANISCHE STOFFE
II

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1932

SPEZIELLE ANALYSE

ZWEITER TEIL

ORGANISCHE STOFFE

II

BEARBEITET VON

M. BERGMANN · K. BORESCH · R. BRIEGER · F. W. DAFERT
O. DISCHENDORFER · W. DÜRR · F. EHRLICH · F. EVERS
K. FREUDENBERG · M. GIERTH · M. HADDERS · L. KALB
P. KARRER · G. KLEIN · L. KOFLER · F. KÖGL · D. KRÜGER
R. LILLIG · F. MAYER · H. PRINGSHEIM · L. ROSENTHALER
H. RUPE · M. SCHAERER · W. SCHNEIDER · W. SUTTHOFF
W. THIES · H. K. THOMAS · A. TREIBS · C. WEHMER
L. ZECHMEISTER · F. ZETZSCHE

MIT 67 ABBILDUNGEN

ZWEITE HÄLFTE

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1932

Inhaltsverzeichnis.

II. Organische Stoffe.

(Fortsetzung.)

Erste Hälfte.

Zweite Hälfte.

II. Organische Stoffe.

(Fortsetzung.)

20. Glucoside mit aliphatischem und aromatischem Aglucon.

Von **Max Bergmann** und **Martin Gierth**, Dresden.

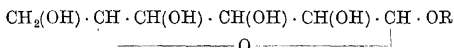
A. Einleitung.

Im Pflanzenreiche findet sich in weitester Verbreitung eine Klasse von Körpern, die als *Glykoside* bezeichnet werden, und die durch Hydrolyse leicht zerlegbare Kombinationsprodukte von Zuckerarten mit organischen Verbindungen irgendwelcher Art sind.

Man pflegt diese Stoffe auch als *Glucoside* zu bezeichnen, doch wären nach J. L. van Rijn (48) die Bezeichnungen „Glucose und Glucoside" speziell dem Traubenzucker und seinen glykosidischen Derivaten vorzubehalten, mit „Glykosiden" wären umfassend alle glykosidartigen Abkömmlinge beliebiger Zuckerarten zu bezeichnen[1].

Da den Glucosiden die typischen Carbonylreaktionen der Zucker fehlen, steht außer Frage, daß die Carbonylgruppe der Zucker in den Glucosiden durch die Nichtzuckerkomponente (das *Aglucon* oder *Genin*) besetzt ist. Man kann sich dies schematisch so klar machen, daß zunächst das Aglucon unter Bildung eines Halbacetals angelagert ist, und daß weiter das hierbei entstehende Hydroxyl der Halbacetalgruppe mit einem anderen Hydroxyl des Zuckerrestes unter Wasserabspaltung eine Sauerstoffbrücke gebildet hat. Diese Sauerstoffbrücke geht in den natürlichen Pflanzenglucosiden vom Kohlenstoffatom 1 zum Kohlenstoffatom 5.

Das Glucosid einer Aldohexose mit einem Aglucon R · OH hat also die folgende allgemeine Formel:

$$CH_2(OH) \cdot \underbrace{CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH}_{O} \cdot OR$$

Die Glucoside sind also Acetale der cyclischen Formen natürlicher Oxyaldehyde bzw. Oxyketone. Da man die cyclischen Formen der Oxyaldehyde und Oxyketone neuerdings nach einem Vorschlag von B. Helferich und F. A. Fries (31) als Lactole, ihre Acetale als Lactolide bezeichnet, sind die Glucoside ein spezielles Gebiet der Lactolide.

Bei weitem die meisten natürlichen Glucoside sind Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels. Je nach dem speziellen Fall können die verschiedensten Pflanzenteile (Wurzeln, Rhizome, Stengel, Rinden, Knospen, Blätter, Blüten, Früchte, Samen usw.) als Bildungs- und Ablagerungsstätten von Glucosiden auftreten. Manche Glucoside sind für ganze Pflanzenfamilien typisch, andere kommen nur bei wenigen oder auch nur bei einer speziellen Art vor. In bezug auf den prozentualen Gehalt an Glucosid zeigen sich große Unterschiede, nicht nur nach der Pflanzenart, sondern auch nach dem Standort, dem Alter der Pflanze und der Jahreszeit. Von großem sekundärem Einfluß ist die Art und Weise der Ernte, das Trocknen und Lagern des Pflanzenmaterials.

[1] Auf Wunsch von Herausgeber und Verleger wird aber, um die Einheitlichkeit mit den Beiträgen anderer Mitarbeiter herzustellen, im folgenden von uns die Schreibweise „Glucoside" und „Aglucon" angewendet.

In der Glucosidbildung hat die Pflanze ein Mittel, labile Stoffwechselprodukte, die sich normalerweise unter biologischen Bedingungen leicht verändern würden, durch Verknüpfung mit einem oder mehreren Zuckern zu stabilisieren. Weiter kann die Pflanze Stoffwechselprodukte, die ihr in größeren Mengen schädlich sind, durch Glucosidbildung entgiften. Zu dieser Synthese stehen der Pflanze Enzyme zur Verfügung, die aber andererseits auch die Glucoside zu spalten vermögen; das System Glucosid-Enzym stellt also einen wichtigen Regulierapparat für den pflanzlichen Stoffwechsel vor. Dieses System ist wichtig für Transport und Speicherung glucosidierbarer Stoffe in der Pflanze; durch die Kombination mit dem Zucker ändert das Aglucon nämlich seine chemischen, kolloidchemischen und physikalischen Eigenschaften und wird z. B. aus einer unlöslichen in eine lösliche Form übergeführt oder auch umgekehrt.

Die Gewinnung von Glucosiden aus Pflanzenmaterial muß ganz dem speziellen Glucosid angepaßt werden. Bei der Vielartigkeit der Glucoside läßt sich eine allgemein verwendbare Vorschrift nicht geben. Jedoch gelten immerhin folgende Regeln.

Bei jeder Isolierung ist zu beachten, daß die Glucoside in den Pflanzen gewöhnlich mit den obenerwähnten Enzymen vergesellschaftet sind, die das Glucosid im Verlaufe der Isolierung hydrolytisch in seine Komponenten zerlegen können. Darum zerstört man bei Beginn der Isolierung die Enzyme, indem man das Pflanzenmaterial in das kochende Extraktionsmittel einträgt. Da die Glucoside gegen Säuren empfindlich sind, setzt man zweckmäßig säureabstumpfende Mittel zu. Begleitstoffe, z. B. Eiweißstoffe, die die Reinigung erschweren, werden oft mit Bleizucker, Bleiessig und ähnlichen Mitteln niedergeschlagen. Um kleinere Mengen Pflanzenmaterial zu extrahieren, benutzt man gewöhnlich den Soxhletapparat; einen besonderen Apparat zum Auskochen größerer Materialmengen haben E. BOURQUELOT und H. HÉRISSEY (7) angegeben.

Die natürlichen Glucoside zeichnen sich meist durch gute Krystallisation aus und sind überwiegend farblos, wennschon auch ganze Reihen glucosidischer Farbstoffe existieren. Auf Grund ihres Zuckergehaltes sind sie alle optisch aktiv, also auch dann, wenn das Aglucon kein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist. Weitaus die meisten Glucoside lösen sich in Wasser. Ihre wäßrigen Lösungen drehen die Ebene des polarisierten Lichtes fast ausnahmslos nach links. Außer in Wasser sind die Glucoside in der Regel noch in Alkohol löslich, manche auch in siedendem wasserhaltigem Essigester. Reiner Essigester, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther lösen die bekannteren Glucoside wenig oder gar nicht auf.

Säuren spalten Glucoside in die Zuckerkomponente und das Aglucon. Die Spaltungsgeschwindigkeit hängt von der Stärke der Säure und der Art des Glucosids ab. Ist das Aglucon leicht veränderlich, so kann es unter dem Einfluß der Säure in einen anderen Stoff übergeführt, gespalten, ja manchmal vollkommen zerstört werden (s. Aucubin). Enthält das Glucosid mehrere Zuckerreste oder ein zusammengesetztes Aglucon, so kann die Abspaltung stufenweise erfolgen (s. z. B. Amygdalin und Phlorrhizin).

Meistens wird die Hydrolyse mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgeführt. Bei der Behandlung von Glucosiden mit alkoholischer Salzsäure wird oft das Aglucon durch den angewandten Alkohol aus der glucosidischen Bindung verdrängt und durch den Alkohol ersetzt. Derartige sekundär gebildete Glucoside können schon auftreten, wenn Pflanzenteile unter Verwendung von Alkohol verarbeitet werden. Solche Kunstprodukte sind manchmal zuerst fälschlicherweise als Pflanzenbestandteile angesprochen worden, so der „Chinovit“ (Äthylchinovosid) und der „Galaktit“ (Äthylgalaktosid).

Gegen Alkalien sind die Glucoside meistens stabil, immerhin kann auch hier Hydrolyse einsetzen. Mitunter zertrümmern chemische Mittel zuerst das Aglucon, insbesondere wenn es kompliziert zusammengesetzt ist, und spalten in ein neues Glucosid mit weniger umfangreichem Aglucon und einen aus dem Aglucon abgespaltenen Stoff. So kann man z. B. Phlorrhizin mit Alkali in das einfachere Glucosid Phlorin und Phloretinsäure zerlegen. Manchmal lassen sich Glucoside schon durch katalytische Hydrierung spalten, z. B. Aucubin oder Amygdalin. Das Aglucon nimmt dabei Wasserstoff auf, und der Zucker wird als solcher abgespalten.

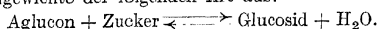
In den pflanzlichen Glucosiden haben die Zucker ihre Fähigkeit zur Reduktion von alkalischer Kupferlösung und von alkalischer Jodlösung verloren, weil das Reduktionsvermögen der Zucker an die freie Carbonylgruppe gebunden ist. Aus diesem Unterschied zwischen freien Zuckern und ihren Glucosiden entspringen wichtige analytische Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Glucosiden und zur Verfolgung des Ablaufs ihrer Spaltung. Wenn nämlich ein Pflanzenstoff erst nach der Spaltung durch Säuren oder durch glucosidspaltende Fermente alkalische Kupferlösung reduziert, so spricht dies dafür, daß ein Glucosid vorliegt, aus welchem beim Spaltungsvermögen ein oder mehrere Zuckerreste in Freiheit gesetzt werden. Es ergibt sich dann die weitere analytische Aufgabe, die Natur des abgespaltenen Zuckers festzustellen. Die Reduktion von alkalischer Jodlösung, welche nur bei Aldosen eintritt, erlaubt die Entscheidung, ob ein Aldehyd- oder Ketonzucker abgespalten wurde. Die Osazonprobe, die Gärungsprobe, die Isolierung des Zuckers oder der Zucker in Substanz oder in Form charakteristischer Umwandlungsprodukte ermöglichen die genauere Identifizierung. Hierüber ist Näheres in dem Abschnitt über die Analyse der Zucker zu finden.

Die Reduktionsverfahren können in dem eben besprochenen Sinn auch zum Nachweis von Disacchariden und Polysacchariden Verwendung finden, die ja schließlich im weiteren Sinn unter die Glykoside zu rechnen sind. Soweit es sich um die Hydrolyse reduzierender Saccharide handelt, dient die *Zunahme* des Reduktionsvermögens als analytischer Fingerzeig. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die Zunahme der Reduktion durch die Hydrolyse keine einfache stöchiometrische Funktion der neu entstandenen Carbonylgruppen ist. Bei der Spaltung eines reduzierenden Disaccharids mit *einer* Carbonylgruppe zu zwei reduzierenden Zuckern wächst die FEHLING-Reduktion nicht auf den doppelten Betrag an, sondern auf einen anderen Betrag.

Für die biologische Hydrolyse der Glucoside sorgen, wie bereits angeführt, besondere Enzyme, die Glucosidasen (Glykosidasen). Die Wirkung dieser Enzyme ist weitgehend spezifisch, von der Konfiguration des Zuckerrestes im Glucosid abhängig. Die α-Glucosidasen spalten α-Glucoside, die β-Glucosidasen β-Glucoside. Alle bisher in der Natur aufgefundenen Glucoside sind β-Glucoside. Das bekannteste und im Laboratorium für die Spaltung der natürlichen β-Glucoside am meisten benutzte Enzym ist die β-Glucosidase des „Emulsin" genannten Enzymgemisches der bitteren Mandeln. Auf die Spaltbarkeit der natürlichen Glucoside durch „Emulsin" gründet sich der biochemische Nachweis von Glucosiden in Pflanzen von E. BOURQUELOT, von dem später ausführlich die Rede sein soll.

Eine ganze Reihe von Glucosiden ist synthetisch hergestellt worden. In weitaus den meisten Fällen läßt man den Acetobromzucker mit dem Aglucon reagieren und gelangt über die meist gut krystallisierende Tetracetylverbindung des Glucosids durch Verseifen zum freien Glucosid; z. B. stellt man Arbutin synthetisch her aus Acetobromglucose und Hydrochinon. Das erhaltene Tetracetylderivat wird durch Baryt zum Arbutin verseift. Bei vielen natürlichen Glucosiden war erst die Synthese der entscheidende Strukturbeweis. Glucosidsynthesen können auch direkt aus dem Zucker und dem Aglucon mit Hilfe geeigneter Glucosidasen durchgeführt werden. Die Glucosidasen wirken nämlich nicht nur

glucosidspaltend, sondern auch glucosidaufbauend. In Gegenwart der Glucosidasen bilden sich also Gleichgewichte der folgenden Art aus:

$$\text{Aglucon} + \text{Zucker} \rightleftarrows \text{Glucosid} + H_2O.$$

Das Gleichgewicht ist, je nach den Bedingungen, nach der einen oder anderen Seite verschoben. Damit erklärt sich ohne weiteres das Vermögen der Pflanze zur Glucosidsynthese. Bei manchen Pflanzen können solche Glucosidsynthesen experimentell herbeigeführt werden, indem man ihnen das Aglucon durch Inokulierung oder durch die Wurzel zuführt. Da die Enzyme im Pflanzenbrei noch wirksam sind, kann man in einzelnen besonderen Fällen die Glucoside aus ihren Komponenten durch Zusatz von Pflanzenbrei aufbauen.

Weitaus die meisten Glucoside enthalten als Zuckerkomponente d-Glucose, aber es sind, seit man dieser Stoffklasse mehr Beachtung geschenkt hat, auch schon viele andere Zuckerarten aufgefunden worden, und es dürfte kein Zweifel sein, daß noch weitere aufgefunden werden. Bisher hat man noch folgende Zuckerarten als Komponenten von Glucosiden beobachtet: d- und l-Arabinose, d-Xylose, d-Ribose, Apiose, Rhamnose und andere Methylpentosen, Galaktose, Mannose und Fructose.

Eine Anzahl Glucoside enthalten als Zuckerkomponente auch Di- und Trisaccharide. Mit geeigneten Enzymen gelingt es mitunter, die einfachen Zuckerarten nacheinander abzuspalten. So konnte E. FISCHER das Amygdalin durch ein im Hefeextrakt vorkommendes Ferment in Glucose und ein neues, einfacheres Glucosid, Prunasin (= l-Mandelnitrilglucosid), spalten. Das Prunasin läßt sich weiter durch ein Fermentgemisch, „Prunase", das in den Blättern des gewöhnlichen Kirschlorbeers enthalten ist, in Glucose, Benzaldehyd und Blausäure spalten.

Als Aglucone treten in den natürlichen Glucosiden Vertreter der verschiedensten Gebiete der organischen Chemie auf. Bei weitaus den meisten Glucosiden hat das Aglucon cyclische Natur; Glucoside mit acyclischem Aglucon sind sehr selten. Ein Beispiel dafür ist das sehr einfach gebaute Glucosid Linamarin, dessen Aglucon aus Oxyisobuttersäure-nitril bzw. aus Aceton und Blausäure besteht. Manche Glucoside enthalten in ihrem Aglucon auch einen anorganischen Rest; die Senföle enthalten z. B. einen Kaliumbisulfatrest.

Die Einteilung der natürlichen Glucoside hat wegen der Mannigfaltigkeit von Aglucon und Zuckerrest ihre Schwierigkeiten; man pflegt sie nach der Natur des Aglucons in Gruppen zu ordnen. Man unterscheidet: Phenol-glucoside, Oxycumarin-glucoside, Xanthon-, Flavon- und Anthocyanidin-glucoside, Anthrachinon-glucoside, Blausäure-glucoside, Indoxyl-glucoside, Senföl-glucoside, Saponine und andere mehr.

Diejenigen Glucoside, deren Konstitutionsermittlung noch nicht so weit vorgeschritten ist, daß sie einwandfrei einer dieser Gruppen zugewiesen werden können, werden gewöhnlich in einer Sondergruppe als Glucoside unbekannter oder wenig bekannter Konstitution zusammengefaßt. Bis vor 25 Jahren war die Untersuchung von Pflanzenmaterial auf ein neues Glucosid mit umständlicher und langwieriger präparativer Arbeit verknüpft, deren Ergebnis ungewiß war. Einen sehr hoch einzuschätzenden Fortschritt verdankt man EMILE BOURQUELOT (6), der eine biochemische Methode zum Nachweis von Glucosiden in Pflanzenextrakten mit Hilfe von Emulsin ausgearbeitet hat. Mit dieser Methode lassen sich Pflanzenmaterialien, ohne daß man sie präparativ aufzuarbeiten braucht, in einfachster Weise daraufhin prüfen, ob sie ein oder mehrere Glucoside enthalten; ja es läßt sich sogar feststellen, ob dieses Glucosid mit einem bereits bekannten identisch ist.

BOURQUELOT geht von der Tatsache aus, daß alle bisher in den Pflanzen nachgewiesenen, durch Emulsin spaltbaren Glucoside in wäßriger Lösung linksdrehend sind, daß sie durch einen bestimmten Wert ihrer spezifischen Drehung charakterisiert sind, und daß sie alkalische Kupferlösung nicht redu-

zieren. Bei der Emulsinspaltung wird rechtsdrehende d-Glucose gebildet, deren Gleichgewichtsdrehung und deren Reduktionsvermögen für alkalische Kupferlösung genau bekannt sind. Durch Spaltung einer bestimmten Menge jedes speziellen Glucosids muß eine bestimmte Menge Glucose gebildet werden, und dadurch wird die Anfangsdrehung der Versuchslösung um einen ganz bestimmten Betrag nach rechts verschoben. Für jedes Glucosid läßt sich darum ein charakteristischer „enzymolytischer Reduktionskoeffizient" angeben, welcher diejenige Menge Glucose in Milligramm je 100 cm³ = 10⁵ mm³ Versuchslösung angibt, welche bei der Spaltung von so viel Glucosid entsteht, daß die Drehung der Versuchslösung im 2-dm-Rohr um 1° nach rechts abgelenkt wird. Um für ein Glucosid vom Molekulargewicht M und der spezifischen Drehung A den enzymolytischen Reduktionskoeffizienten zu errechnen, hat man zu berücksichtigen, daß sich die Drehungsverschiebung um 1° nach rechts zusammensetzt aus dem verlorengehenden Drehungsbetrag α der gespaltenen Glucosidmenge und dem neu hinzukommenden Drehungsbetrag α' der entstandenen Glucosemenge q nach der Formel

$$\alpha + \alpha' = 1 . \tag{A}$$

Da das spezifische Drehungsvermögen der entstandenen Glucose mit $+52{,}5^0$ bekannt ist, und da ferner die Mengen des gespaltenen Glucosids (x mg) und der gebildeten Glucose (q mg) bei diesem Verfahren in 100 cm³ Lösung vorhanden sind, so lassen sich die ohne weiteres verständlichen Gleichungen aufstellen:

$$A = \frac{\alpha \cdot 10^5}{2} \quad \text{und} \quad 52{,}5 = \frac{\alpha' \cdot 10^5}{2 \cdot q}$$

oder umgeformt

$$\alpha = \frac{A \cdot x}{10^5} \tag{B}$$

und

$$\frac{2 \cdot 52{,}5 \cdot q}{10^5} . \tag{C}$$

Man kann die Werte für α und α' aus den Gleichungen (B) und (C) in die Gleichung (A) einsetzen. Ferner kann man x als Funktion von q folgendermaßen ausdrücken, wobei G das Molekulargewicht der Glucose ist:

$$M q$$

Schließlich erhält man für den enzymolytischen Reduktionskoeffizienten die Endgleichung

$$q = \frac{10^5 \cdot G}{2AM + 105G} .$$

Die enzymolytischen Reduktionskoeffizienten sind für eine Reihe bekannter natürlicher Glucoside in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Name	Formel	Molekulargewicht	Spez. Drehung Grad	Enzymolytischer Reduktionskoeffizient
Gentiopikrin .		356,2	200,9	112
Aucubin . . .		348,2	179,1	125
Picein		298,1	84	262
Coniferin . . .		342,2	66,9	278
Sambunigrin .	$C_{14}H_{17}NO_6$	295,1	76,3	282
Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$	286,1	64,9	321
Methylarbutin	$C_{13}H_{18}O_7$	286,1	63,75	325
Prulaurasin . .	$C_{14}H_{17}NO_6$	295,1	53	358
Isoamygdalin .	$C_{20}H_{27}NO_{11}$	457,2	51,4	425
Amygdalin . .		457,2	39	490
Prunasin . . .		295,1	26,9	517
Syringin . . .		372,2	17,1	570
Arbutin . . .		272,1	63,8	700[1]

[1] Gefundener Wert. Infolge der reduzierenden Eigenschaften des Hydrochinons führt die Berechnung nicht zum Ziele.

Untersucht man einen wäßrigen Pflanzenauszug mit Emulsin und stellt dabei eine Änderung des Drehungsvermögens und eine Zunahme des Reduktionsvermögens durch Bildung von d-Glucose fest, so weiß man, daß ein emulsinspaltbares Glucosid vorhanden sein muß, dessen Menge sich mit Hilfe des enzymolytischen Reduktionskoeffizienten annähernd abschätzen läßt. Vielfach kann man durch Errechnung des q-Wertes noch vor der Isolierung des Glucosids feststellen, ob es schon bekannt ist, und um welches Glucosid es sich handelt; denn wie aus der Tabelle am Beispiel von Prulaurasin, Prunasin und Sambunigrin zu ersehen ist, sind selbst raumisomere Glucoside in ihrem q-Wert charakteristisch verschieden. Stimmt bei Analysen der gefundene q-Wert nicht mit einem der bekannten Glucoside überein, so muß es sich, wenn überhaupt ein einheitliches Glucosid vorliegt, um ein neues Glucosid handeln. Hat man in einem Pflanzenauszug aber ein bekanntes Glucosid gefunden und festgestellt, daß dessen q-Wert nicht mit dem experimentell gefundenen q-Wert übereinstimmt, so ergibt sich, daß noch ein zweites oder mehrere weitere Glucoside vorhanden sein müssen. In der Tat hat dieses biochemische Untersuchungsverfahren — vor allem in den Händen E. BOURQUELOTS und seiner Schüler — die Auffindung bekannter und die Entdeckung neuer Glucoside sehr gefördert.

Wegen seiner Bedeutung sei das BOURQUELOTsche Verfahren im folgenden in seiner praktischen Ausführung noch etwas näher beschrieben.

Die frischen Pflanzenteile (Wurzeln, Stengel, Blätter, Früchte, Kerne usw.) werden, nachdem sie grob zerkleinert worden sind, sofort in kochenden 90proz. Alkohol eingetragen, um die im Pflanzenmaterial vorhandenen Enzyme zu zerstören. Man erhält den Alkohol noch 20 Minuten im Sieden, läßt dann erkalten, gießt die alkoholische Lösung ab, verdampft den Alkohol und nimmt den wäßrigen Rückstand mit thymolhaltigem Wasser auf. Eine Probe der Lösung versetzt man mit Emulsin und bewahrt sie gleichzeitig mit einer emulsinfreien Vergleichsprobe im Brutschrank bei 25—30° auf. Nach 24 oder 48 Stunden, eventuell schon früher, je nach dem vorliegenden Fall, werden die beiden Lösungen geklärt und polarimetrisch verglichen. Bleibt das Drehungsvermögen der emulsinhaltigen Probe nach neuem Emulsinzusatz und bei weiterem Stehen konstant, so ist in ihr das Glucosid schon quantitativ hydrolysiert.

Wenn man z. B. den wäßrigen Extrakt der Blätter des weißen Flieders (Syringa vulgaris) auf die Natur des darin enthaltenen Glucosids untersuchen will, nimmt man zwei Extraktproben, versetzt die eine mit einer angemessenen Menge Emulsin und bewahrt beide 1 bis 2 Tage bei 25—30° auf. Wenn man nun beide nach passender Klärung untersucht, wird die mit Emulsin behandelte Probe ein anderes Drehungs- und Reduktionsvermögen aufweisen als die unbehandelte. So war z. B. in einem bestimmten Fall das Drehungsvermögen der Blindprobe im 2 dm-Rohr — 50′, das der emulsinbehandelten Probe + 42′; also hat sich der Drehungswinkel unter dem Einfluß des Emulsins um 92′ nach rechts verschoben. Ferner waren die reduzierenden Zucker in der emulsinbehandelten Probe um 0,87 g je 100 cm³ Lösung höher als in der nicht mit Emulsin behandelten Lösung.

Die gebildete Glucosemenge von 870 mg bei 92′ Drehungsänderung entspricht einer Glucosemenge von 567 mg je 60′ = 1° Drehungsänderung. Mithin ergab das im Blätterextrakt von Syringa vulgaris enthaltene Glucosid einen enzymolytischen Reduktionskoeffizienten von 567. Theoretisch würde sich für das Glucosid der Syringablätter, das Syringin, ein enzymolytischer Reduktionskoeffizient von 570 errechnen (vgl. die weiter oben gegebene Tabelle).

Ein ganz gleiches Bestimmungsverfahren, wie es soeben für die Emulsinspaltung der natürlichen β-Glucoside ausführlich beschrieben wurde, ist von

BOURQUELOT für die Spaltung von Sacchariden durch Enzyme angegeben worden. Die Änderung des Drehungsvermögens und die Zunahme der Reduktion stehen auch hier in gesetzmäßigen Verhältnissen. Insbesondere hat BOURQUELOT die Bestimmung des Rohrzuckers unter Verwendung von Invertin ausgearbeitet. Die Invertinspaltung wird zweckmäßig vor der Glucosidbestimmung durch Emulsin ausgeführt.

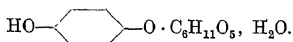
B. Phenolglucoside.

Unter der Bezeichnung Phenolglucoside werden die Glucoside zusammengefaßt, deren Zuckerkomponente mit einem phenolischen Hydroxyl verknüpft ist.

a) Einfachere Phenolglucoside.

1. Arbutin.

Arbutin, Glucosido-Hydrochinon, ist das einfachste natürliche Glucosid. $C_{12}H_{16}O_7$, H_2O; Molekulargewicht 272,13 (ohne Krystallwasser).

$$HO-C_6H_4-O\cdot C_6H_{11}O_5,\ H_2O.$$

Es wurde von F. ROCHLEDER und A. KAWALIER in der Bärentraube (Arbutus uva ursi, Arctostaphylos uva ursi) aufgefunden und kommt in vielen anderen Ericaceen vor, weiter in den Blättern der Birne (Pirus) und manchen anderen Pflanzenarten.

Zur Darstellung des Arbutins aus Pflanzenmaterial eignen sich die Blätter der Bärentraube. Man kocht sie mit Wasser aus, versetzt den wäßrigen Auszug mit Bleiacetat, filtriert, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft ein. Pflanzliches Arbutin enthält fast ausnahmslos Methylarbutin; der Methylarbutingehalt schwankt von einigen Prozenten bis zu 40%. Eine Reihe Untersuchungen über den Methylarbutingehalt in natürlichem Arbutin wurden von L. ROSENTHALER (50) angestellt. Neuerdings wurde für die Arbutindarstellung die sibirische Steinbrechart *Badan* (54) (Saxifraga crassifolia) vorgeschlagen, da die getrockneten Badanblätter 12% Arbutin enthalten, das vollkommen frei von Methylarbutin ist.

Synthetisch ist Arbutin von C. MANNICH (40) aus Acetobromglucose und Hydrochinon gewonnen worden. Die fermentative Synthese aus den Komponenten führte W. M. BAYLISS (4) mit Emulsin durch.

Arbutin krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln von bitterem Geschmack. Beim Erhitzen gibt es bei 110—115° sein Krystallwasser ab und schmilzt dann bei 200°. Das wasserfreie Glucosid zieht Wasser an. In heißem Wasser ist Arbutin leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol weniger und in Äther fast unlöslich. Das spezifische Drehungsvermögen wird für die wasserhaltige Substanz zu —60,3° (MANNICH) und —60,69° (TSCHITSCHIBABIN und Mitarbeiter), für die wasserfreie Substanz zu —63,5° (BOURQUELOT und FICHTENHOLZ) angegeben. FEHLINGsche Lösung wird durch Arbutin nicht reduziert, wohl aber ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Der Grund für dieses Reduktionsvermögen ist in der Hydrochinonkomponente zu suchen. Auch der Wert für den enzymolytischen Reduktionskoeffizienten 700 ist aus gleichem Grunde höher als dem Zuckergehalte des Arbutins entsprechen würde. Durch verdünnte Säuren und durch Emulsin wird Arbutin in Hydrochinon und d-Glucose gespalten. Ähnliches ist auch für verschiedene andere Fermente, deren Natur allerdings meist zweifelhaft ist, angegeben worden. Im tierischen Organismus wird das Glucosid zerlegt, und

die Phenolkomponente kommt im Harn als Hydrochinonschwefelsäure zur Ausscheidung. Wegen der antiseptischen Wirkung des Hydrochinons wird Arbutin in Form eines Dekokts aus Foliae uvae ursi bei Cystitis medizinisch angewandt.

Zur Reinigung des käuflichen Arbutins vom beigemengten Methylarbutin sind die Acetyl- und die Benzoylverbindung benutzt worden, ferner eine Additionsverbindung mit Hexamethylentetramin.

Die herbstliche Schwarzfärbung vieler Arten von Birnblättern beruht auf enzymatischer Spaltung des Arbutins und anschließender Zersetzung des Hydrochinons. Enthalten die Blätter vorwiegend Methylarbutin, so tritt zuerst Goldgelbfärbung ein, die erst nach einer Reihe von Tagen einer Schwarzfärbung Platz macht.

Nachweis. Arbutin krystallisiert auch bei Gegenwart anderer Stoffe verhältnismäßig leicht aus wäßriger Lösung; manchmal wird die Abscheidung erleichtert durch Vorbehandlung der Lösung mit Bleiessig und dann mit Schwefelwasserstoff. Gelingt die Isolierung nicht, so spaltet man das gelöste Glucosid mit Säure oder Emulsin und weist das Hydrochinon nach. Etwa ursprünglich vorhandenes freies Hydrochinon wird vorher durch Ausäthern entfernt. Für den Nachweis in Pflanzenmaterialien schlug O. TUNMANN (55) folgende mikrochemische Methode vor: Das Pflanzenmaterial wird gepulvert oder fein zerschnitten auf einem Objektträger mit 2—3 Tropfen verdünnter Salzsäure (1 :10) vermischt und einige Minuten stehengelassen. Alsdann bringt man das Gemisch auf eine Asbestplatte, legt einen zweiten Objektträger als Rezipienten in 3 mm Abstand auf und sublimiert. Die Krystallformen des heraussublimierenden Hydrochinons sind recht verschieden.

Reaktionen. FEHLINGsche Lösung wird, wie schon erwähnt, nicht reduziert, wohl aber ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen (Silberspiegel). Wäßrige Arbutinlösungen färben sich auf Zugabe von Eisenchlorid blau.

Gibt man zu ca. 6 cm³ einer arbutinhaltigen Flüssigkeit 6—8 Tropfen Reagens[1] und dann nach Durchmischung ebensoviel Ammoniak, so tritt saphirblaue Färbung ein.

Wismut-3-chlorid färbt die wäßrige Lösung intensiv gelb, Salpetersäure prachtvoll hochgelb. Mit Bromwasser gibt Arbutin nach 2 Tagen einen hellblauen fluorescierenden Niederschlag.

2. Methylarbutin.

Methylarbutin, Glucosido-hydrochinon-methyläther, $C_{13}H_{18}O_7$, H_2O, Molekulargewicht 286,14 (ohne Krystallwasser), findet sich in fast allen arbutinhaltigen Pflanzen.

CH_3O-

Am vorteilhaftesten gewinnt man Methylarbutin aus Roharbutin, das aus Tiroler Bärentraubenblättern stammt; denn es enthält nicht weniger als 25 bis 40% Methylarbutin. Die Hauptmenge Arbutin entfernt man als Hexamethylentetraminverbindung, die letzten Reste durch mehrfaches Umkrystallisieren des Methylarbutins in alkalischer Lösung.

Methylarbutin krystallisiert in farblosen, seidenglänzenden Nadeln von bitterem Geschmack, schmilzt zunächst bei 158—160° [2], erstarrt wieder und schmilzt von neuem bei 175° (40). Methylarbutin ist sehr leicht löslich in heißem

[1] 1 g phosphormolybdänsaures Natrium oder Ammonium, 10 cm³ konzentrierte Salzsäure und 20 cm³ Wasser.

[2] Der erste Schmelzpunkt ist nicht immer zu beobachten.

Wasser, ziemlich löslich in kaltem Wasser, wenig in Äther. Aus Alkohol krystallisiert es wasserfrei und zieht in dieser Form auch aus der Luft kein Wasser an; aus Wasser krystallisiert es mit 1 Mol Krystallwasser, das es unter vermindertem Druck abgibt, an der Luft aber wieder anzieht. $[\alpha]_D = -63{,}43^0$ für wasserfreie Substanz. Die enzymolytische Reduktionszahl ist 326.

Durch Behandlung mit verdünnten Säuren oder Emulsin wird Methylarbutin in Hydrochinonmethyläther und d-Glucose gespalten.

Methylarbutin reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, gibt weder die JUNGMANNsche Reaktion, noch werden seine Lösungen durch Ferrichlorid gefärbt. Das Spaltprodukt, der Hydrochinonmethyläther, zeigt jedoch beide Reaktionen. Eine Lösung von Methylarbutin färbt sich nach halbstündiger Einwirkung der ultravioletten Strahlen schwach.

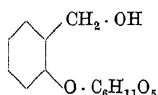
Darstellen läßt sich Methylarbutin aus Methylhydrochinonkalium und Acetochlorglucose sowie durch Methylieren von Arbutin.

Varietäten des Birnbaums, die viel Methylarbutin in den Blättern enthalten, färben das Laub vor dem Fall goldgelb im Gegensatz zu jenen, die hauptsächlich Arbutin enthalten und ihr Laub sofort schwarz färben.

3. Salicin.

Salicin ist Saligenin-glucosid, $C_{13}H_{18}O_7$, Molekulargewicht 286,14, enzymolytische Reduktionszahl 321.

$CH_2 \cdot OH$

$O \cdot C_6H_{11}O_5$

Salicin wurde erstmalig 1830 von LEROUX aus der Rinde von Salix helix isoliert. Es findet sich in der Rinde, in Blättern und Blüten der meisten Salixarten und in Rinde, Blättern und Blütenknospen zahlreicher Populusarten, in Castoreum canadense und in den Blütenknospen von Spiraea ulmaria. Der Salicingehalt der Weiden- und Pappelrinden ist von der Jahreszeit, vom Geschlecht der Pflanze und anderen Faktoren abhängig.

Darstellung. Man kocht 3 Teile Weidenrinde mit Wasser wiederholt aus, verdampft den Auszug auf 9 Teile, digeriert 24 Stunden mit 1 Teil Bleiglätte, filtriert und verdampft zum Sirup. Salicin scheidet sich nach einigem Stehen aus und wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

Auch aus zwei Glucosiden läßt sich Salicin gewinnen, aus Helicin durch Reduktion mit Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure, aus Populin durch Verseifen mit Baryt oder Kalkmilch.

Eigenschaften. Salicin bildet weiße Nadeln, rhombische Prismen oder Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 201° (korr.), bei höheren Temperaturen wird Salicin wieder krystallinisch und zersetzt sich dann bei 230—240°. Salicin löst sich in Wasser von 0° im Verhältnis 1 : 35, in Wasser von 102° im Verhältnis 1 : 0,68; die wäßrigen Lösungen schmecken bitter. $[\alpha]_D^{20} = -63{,}6^0$ in 3,6proz. wäßriger Lösung. Für 2proz. Lösungen gibt P. KARRER (33) als Mittelwert $[\alpha]_D = -62{,}5^0$ an. KARRER stellt ebenda auch den Einfluß von Zusätzen, wie Borax oder Natriumhydroxyd, auf wäßrige Salicinlösungen fest. $[\alpha]_D^{20}$ in Pyridin $= -20{,}3^0$ (1,3885 g Salicin in Pyridin, Gesamtgewicht 44,6321 g). Das Drehungsvermögen von Salicin in wäßrig-alkoholischen Lösungen nimmt mit steigendem Alkoholgehalt ab.

Reaktionen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist Salicin mit intensiv roter Farbe löslich. Aus der Lösung wird mit Wasser ein roter Körper

abgeschieden. NESSLERS Reagens[1] gibt mit Salicin in der Kälte einen gelblichen krystallisierten Niederschlag, der beim Erhitzen grau wird. Salpetersäure oxydiert zu Helicin sowie unter komplizierterer Reaktion zum sog. Helicoidin; beim Abdampfen der Oxydationslösung hinterbleibt ein lichtgelber Rückstand, der sich beim Erwärmen mit Alkalien dunkelgelb, mit Cyankali blutrot färbt. Von rauchender Salpetersäure wird Salicin zu Oxalsäure und Nitrosalicylsäure, schließlich auch zu Pikrinsäure oxydiert. Kaliumpermanganat oxydiert zu Glucosalicylsäure, Chromsäure zu Salicylaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure.

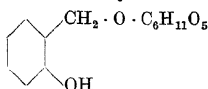
Spaltung. Mit verdünnten Säuren oder durch Erhitzen der wäßrigen Lösung auf 150—170° wird Salicin in d-Glucose und Saliretin gespalten; vorsichtige Erwärmung mit verdünnten Säuren führt zu Glucose und Saligenin. Ebenso spaltet die β-Glucosidase des Emulsins. Bei der enzymatischen Spaltung sind die entstehenden Spaltungsprodukte der Hydrolyse hinderlich. Salicinlösung, der d-Glucose zugesetzt ist, zeigt bei der Spaltung mit Emulsin eine Verlangsamung der Reaktion. Wenn schließlich die Hydrolyse weitergeht als mit reiner Salicinlösung, so ist dies darauf zurückzuführen, daß das Enzym in zuckerfreier Lösung rascher zugrunde geht als in der Lösung mit Zucker. Die Salicase von SIGMUND (53) dürfte kein eigenes, von Emulsin verschiedenes Ferment sein (44). Auch die in den Mandeln entdeckte Salicinase von G. BERTRAND und A. COMPTON (5) dürfte mit der β-Glucosidase des Emulsins identisch sein. Enzymatische Wirkung zeigen noch Leber und Niere der Pflanzenfresser, Extrakte aus Kreuzspinnen, lebende Maikäfer, Penicillium glaucum, Aspergillus niger usw. Emulsin wirkt in einer sauren und alkalischen Zone geringen Umfangs nahe beim Neutralpunkt. Die Emulsinspaltung verläuft als monomolekulare Reaktion. Selbst in wäßriger Lösung wird Salicin nur zu 94,87 % gespalten. Zugabe von Alkohol zur wäßrigen Lösung verlangsamt die Hydrolyse, erst durch 95proz. Alkohol wird sie aufgehoben. Diese Einstellung eines Gleichgewchts infolge Reaktionsumkehr wird von G. BERTRAND und A. COMPTON für die enzymatische als auch für die Säurespaltung bestritten, wenigstens soweit es sich um Konzentrationen bis zu 3 % handelt. Auch die Brom- und Chlorderivate des Salicins werden durch Emulsin gespalten. Auf Vorschlag von R. WEIDENHAGEN (59a) wird Salicin als Standardsubstrat zur Bestimmung der Wertigkeit von β-glucosidase-haltigen Fermentpräparaten verwendet.

Um die Analogie zwischen Enzymwirkung und Katalyse zu bestätigen, wurde der Einfluß von Platinschwarz auf Salicin untersucht. Salicin wird bis zu einem Maximum proportional der Zeit gespalten, bis das Saligenin und die daraus entstandene Salicylsäure den Reaktionsverlauf hemmen.

Synthetisch wurde Salicin von A. KUNZ (36) dargestellt. Er acetylierte β-o-Kresylglucosid zum Tetracetyl-β-o-kresylglucosid, Schmelzpunkt 141°, $[\alpha]_D^{25} = -25{,}4^0$ in Chloroform, und gelangte durch Bromieren in Chloroform bei Sonnenlicht zum Tetracetyl-salicinbromid (66), $[\alpha]_D^{24,5} = +42{,}7^0$ (0,9717 g Substanz auf 100 cm³ Chloroform), das sich mit Silbercarbonat leicht in Tetracetylsalicin, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 126°, $[\alpha]_D^{25} = -15{,}9^0$ (0,9949 g Substanz auf 100 cm³ Chloroformlösung), umsetzen ließ. Letzteres wurde in Pentacetylsalicin vom Schmelzpunkt 130° übergeführt, das durch Behandlung mit Natriummethylat in Salicin übergeführt werden konnte.

[1] 5 g Kaliumjodid werden in 5 g siedendem destilliertem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid in siedendem destilliertem Wasser versetzt, bis der dabei entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst; hierzu sind 2—2,5 g Quecksilberchlorid erforderlich. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 15 g Kalilauge (*D* 1,138—1,140) in 30 g destilliertem Wasser versetzt, und die Mischung auf 100 cm³ verdünnt. Hierauf gibt man etwa 0,5 cm³ der Quecksilberchloridlösung hinzu, läßt den gebildeten Niederschlag absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit klar ab. Das Reagens ist in Flaschen mit gut schließendem Stopfen aufzubewahren.

Durch fermentative Synthese gelangt man nicht zum Salicin, sondern zum isomeren *β-Salicylglucosid* von E. BOURQUELOT und H. HÉRISSEY (8).

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ OH \end{cases}$$

$C_{13}H_{18}O_7$, $4\,H_2O$. Farb- und geruchlose, bitter schmeckende, bis 1 cm lange Nadeln, nicht hygroskopisch. Der Schmelzpunkt schwankt mit der Schnelligkeit des Erhitzens, $[\alpha]_D = -37{,}5^0$ (0,4 g Substanz in 25 cm³ Wasser gelöst), FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Salicin wird in wäßriger Lösung durch Eisenchlorid malvenfarben violett gefärbt; dieser Farbstoff wird von Äther nicht aufgenommen. Durch Emulsin wird β-Salicylglucosid rasch gespalten.

Derivate. Mit Chlor, Brom, Jod gibt Salicin gut charakterisierte Monohalogenverbindungen, in denen die Stellung des Substituenten leicht durch Studium der daraus gewinnbaren Aldehyde und Säuren ermittelt werden kann.

Tetracetylsalicin, $C_{13}H_{14}(CH_3CO)_4O_7$, aus Salicin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 126⁰, nach älteren Angaben 130⁰, ist kaum löslich in Wasser, wenig in Äther und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine blaßrote Färbung.

Saliretin, das bei Spaltung des Salicins mit verdünnten Säuren entsteht, soll nach VOSWINKEL (59) nicht ausschließlich ein Verharzungsprodukt des Saligenins sein, sondern noch eine Verbindung von Saligenin mit Traubenzucker, eine Saligeninglucose enthalten, die beim Erhitzen FEHLINGsche Lösung reduziert. Saliretin ist ein weißes, unscharf schmelzendes Pulver.

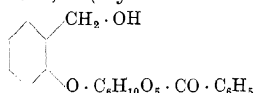
Eine Reihe weiterer Salicinabkömmlinge wurden von G. ZEMPLÉN und Mitarbeitern (67, 68) untersucht.

Salicin wurde lange Zeit in der Heilkunde als Antipyretikum gebraucht. Sowohl bei subcutaner Einführung als auch per os geht es in den Harn über, und zwar teils unverändert, teils mit Schwefelsäure gepaart als Saligeninschwefelsäure, teils als Salicylaldehyd und als Salicylsäure.

Schüttelt man Salicin mit Benzoylchlorid, so erhält man ein Monobenzoylsalicin, dessen Benzoylrest am Zucker und nicht an der alkoholischen Hydroxylgruppe des Saligenins sitzt. Dieses Monobenzoylsalicin ist identisch mit dem natürlichen Glucosid Populin.

4. Populin.

Populin, Benzoylsalicin hat die Bruttozusammensetzung $C_{20}H_{22}O_8$, $2H_2O$ und das Molekulargewicht 390,18 (krystallwasserfrei).

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot OH \\ O \cdot C_6H_{10}O_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Populin findet sich in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel (Populus tremula) und einiger anderer Pappelarten, in den Blattknospen von Populus nigra, P. pyramidalis und P. monolifera.

Zur Darstellung kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Filtrat mit Bleiacetat, filtriert, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dampft ein.

Synthetisch gewinnt man Populin durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoesäureanhydrid oder durch Einwirken von Benzoylchlorid auf Salicin bei mäßigen Temperaturen oder aus Salicin und Benzoylchlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion. Vom Benzoylhelicin gelangt man durch Reduktion mit Natriumamalgam zum Populin.

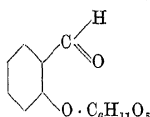
Eigenschaften. Populin krystallisiert in sehr feinen weißen Nadeln, verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt bei 180°, schmeckt süß und ist linksdrehend, und zwar wird $[\alpha] = -53°$ angegeben. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich. In Alkohol löst es sich leichter als in Wasser, in Äther dagegen schwer.

Reaktionen. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine amarantrote Lösung. Salpetersäure (*D* 1,3) oxydiert zu Benzoylhelicin, konzentrierte Salpetersäure zu Nitrobenzoesäure und Oxalsäure.

Spaltung. Beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch wird Populin in Salicin und Benzoesäure gespalten. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird Populin in Saliretin, das ist ein Kondensationsprodukt des Saligenins, Glucose und Benzoesäure gespalten.

Das Emulsin der Mandeln wirkt nicht auf Populin ein, wohl aber wirkt das Emulsin aus Aspergillus niger schwach hydrolysierend. Japanische Takadiastase enthält ein Ferment, das Populin in Saligenin und Benzoylglucose zerlegt. Diese Benzoylglucose scheint mit der bekannten, in der Natur vorkommenden Benzoylglucose, dem Vacciniin, nicht identisch zu sein.

5. Helicin und Spiraein.

Helicin, o-Oxybenzaldehydglucosid, $C_{13}H_{16}O_7$, $^3/_4$); Molekulargewicht 284,13 (ohne Krystallwasser).

Helicin wurde zwar in der Natur noch nicht aufgefunden, soll aber als erstes Oxydationsprodukt des Salicins hier besprochen werden.

Zur Darstellung übergießt man Salicin in flachen Schalen mit Salpetersäure (*D* 1,16), die etwas salpetrige Säure bzw. Stickoxyd enthält und isoliert nach 4—5 Stunden das gebildete Helicin.

Synthetisch kann Helicin aus äquivalenten Mengen Acetochlorglucose und Salicylaldehyd gewonnen werden.

Helicin bildet feine weiße, büschelig oder strahlig vereinigte Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich und in Äther unlöslich. Bei 100° verliert es das Krystallwasser und schmilzt bei 174 bis 175°. $[\alpha]_D^{20} = -60,43$ in wäßriger Lösung.

Durch warme verdünnte Mineralsäuren und durch Emulsin wird es in die Komponenten zerlegt.

Reduktion mit Natriumamalgam führt zu Salicin.

Reaktionen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Helicin zeigt die Aldehydreaktion: Rotfärbung von fuchsin-schwefliger Säure. Mit p-Diazobenzol-sulfonsäure und mit einem Körnchen Natriumamalgam gibt Helicin eine rotviolette Färbung.

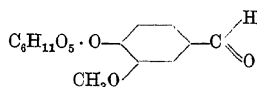
In der Wurzel von Spiraea kamschatica und den oberirdischen und krautartigen Teilen von Spiraea ulmaria findet sich ein Glucosid, das bei der Spaltung Salicylaldehyd gibt, das *Spiraein.* Man schreibt ihm die gleiche Strukturformel zu wie dem Helicin.

Zur Darstellung werden die Wurzelknollen zerschnitten und in stark kochendes Wasser oder in kochenden Alkohol eingetragen. Beim Eindampfen des Extraktes erhält man das Glucosid.

Spiraein wurde bisher nur in amorphem Zustand erhalten. Durch ein in Spireaarten vorkommendes Enzym, Gaultherase, wird es in Salicylaldehyd und Glucose gespalten. Emulsin soll dagegen nicht einwirken.

6. Glucovanillin.

Glucovanillin, Vanillinglucosid, $C_{14}H_{18}O_8$, $2H_2O$; Molekulargewicht 302,10 (mit Krystallwasser).

$C_6H_{11}O_5 \cdot O$—⟨C₆H₃⟩—$C\langle{}^{H}_{O}$, CH_3O

Glucovanillin kommt vor in der Samenschale des Haferkorns und in den Wurzeln von Triticum repens. Es soll das stimulierende Prinzip des Hafers für das Pferd sein, da geschälter Hafer diese Eigenschaft nicht zeigt und andererseits die Wurzeln von Triticum repens (Quecke) von gleicher Wirkung sind. Vanillinglucosid konnte von E. O. VON LIPPMANN (39) auch an jungen, von der Sonne bestrahlten Buchen nachgewiesen werden.

Glucovanillin bildet feine Nadeln von meist büschel- oder sternförmiger Anordnung. Bei 100° verliert Vanillinglucosid das Krystallwasser, um bei weiterem Erhitzen bei 188—189° (korr.) zu schmelzen. Für eine wäßrige Lösung, die 0,9% Glucosid enthält, ist $[\alpha]_D^{20} = -83{,}63^0$. In heißem Wasser ist Glucovanillin ziemlich leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Die Synthese aus den Komponenten wurde von E. FISCHER und K. RASKE (23) durchgeführt.

Von verdünnten Säuren und von Emulsin wird Glucovanillin in Vanillin und d-Glucose gespalten.

Natriumamalgam reduziert zu Glucovanillin-alkohol, Kaliumpermanganat oxydiert zu Glucovanillinsäure. Mit Phenylhydrazin gibt Glucovanillin eine Verbindung, die bei 195° schmilzt und durch Emulsin in das Phenylhydrazinderivat des Vanillins und in Glucose zerlegt wird.

Fuchsinschweflige Säure und schwach alkalische p-Diazobenzolsulfosäure geben allmählich rote bis rotviolette Färbungen.

Von den Derivaten ist die Tetracetylverbindung, ein Zwischenprodukt der Synthese, die wichtigste. Sie bildet farblose lange Prismen vom Schmelzpunkt 143—144° (korr.), löst sich in Essigester und Alkohol, schwer in Wasser und Petroläther.

7. Picein (Piceosid), Salinigrin, Salicinerein, Ameliarosid.

Die unter den Bezeichnungen Picein (Piceosid), Salinigrin, Salicinerein haben sich nach neueren Untersuchungen als identisch erwiesen und sollten in Zukunft mit Picein (Piceosid) bezeichnet werden.

$CH_3 \cdot CO$—⟨C₆H₄⟩—$O \cdot C_6H_{11}O_5$.

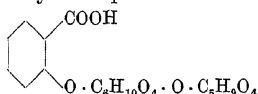
Picein war erstmalig 1894 von TANRET (53a) aus den frischen Trieben der Edeltanne (Pinus Picea L.) isoliert worden. Es zerfällt bei der Hydrolyse in p-Oxyacetophenon und Glucose. Von F. MAUTHNER wurde p-Oxyacetophenonglucosid (40a) synthetisiert und seine Identität mit dem natürlichen Picein (40b) nachgewiesen.

Das 1901 von H. D. A. JOWETT (32c) aufgefundene, in der Rinde von Salix discolor vorkommende Glucosid Salinigrin war als m-Oxybenzaldehydglucosid angesprochen worden. Nach einer neueren Arbeit von M. BRIDEL und

Nach früheren Angaben ist Emulsin ohne Einwirkung auf Monotropitosid (Gaultherin); M. Bridel konnte jedoch zeigen (12), daß bei genügend lang gewählter Einwirkungszeit und großer Enzymmenge Monotropitosid in wäßriger Lösung von Emulsin in das Aglucon, Glucose und Xylose gespalten wird. Bridel zog hieraus den Schluß, daß im Mandelemulsin zwei neue Fermente[1], die Primverosidase und die Primverase enthalten sind.

In kalter Calciumhydroxydlösung wird vom Monotropitosid die Methylgruppe abgespalten und Salicylsäure-primverosid erhalten (15).

COOH

$O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot C_5H_9O_4$

10. Primverin und Primulaverin.

$COOCH_3$

$—O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot C_5H_9O_4$

Glucose Xylose

$O \cdot CH_3$

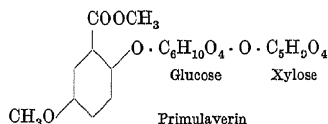
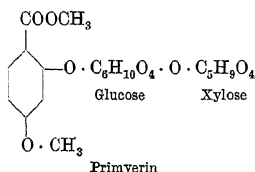
Primverin

$COOCH_3$

$O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot C_5H_9O_4$

Glucose Xylose

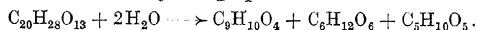
CH_3O

Primulaverin

Diese beiden isomeren und vielleicht auch isomorphen Glucoside finden sich nebeneinander in der frischen Wurzel von Primula officinalis und wahrscheinlich noch in anderen Primulaarten.

Zur Darstellung (28) erschöpft man das Wurzelpulver mit siedendem Aceton bei Gegenwart von Calciumcarbonat, verdampft das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die Lösung wird mit Äther gewaschen, bis dieser sich nicht mehr rot färbt, und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Essigester aufgenommen, dem 10% 95proz. Alkohol zugesetzt sind. Die Ausbeute aus frischen Wurzeln von Primula officinalis beträgt 1‰, von Primula Kewenis Hort. 2‰. Die Trennung beider Glucoside erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus 95proz. Alkohol und wasserfreiem Essigester. Sie ist so mühsam, daß es noch nicht gelungen ist, reines Primulaverin, d. h. Primulaverin, das ganz frei von Primverin ist, zu isolieren.

Primverin, Primverosid ist das 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure-methylester-primverosid der schon weiter oben angegebenen Strukturformel, $C_{20}H_{28}O_{13}$. Molekulargewicht 476,22. Es krystallisiert wasserfrei und schmilzt bei 206° (korr.) (29). $[\alpha]_D = -71{,}53°$ (0,331 g Substanz in 20 cm³ Wasser). In kaltem Wasser ist Primverin wenig löslich, leichter in Alkohol oder Aceton, schwerer in wasserfreiem, leichter in wasserhaltigem Essigester.

Durch verdünnte Säuren wird Primverin in 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester (2-Oxy-4-methoxybenzoesäure-methylester) und äquimolekulare Mengen von Glucose und d-Xylose gespalten:

$$C_{20}H_{28}O_{13} + 2H_2O \longrightarrow C_9H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 .$$

In den Pflanzen, die Primveroseglucoside enthalten, findet sich immer ein spaltendes Ferment[1], das Betulase, Gaultherase oder Primverase genannt wurde, nach M. Bridel (13) aber besser mit Primverosidase zu bezeichnen ist. Primverosidase spaltet das Primverin in das Aglucon und Primverose (6-β-Xylosido-glucose).

[1] Nach neuerer Anschauung dürften diese Fermente mit β-Glucosidase identisch sein.

Das Aglucon, 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester, $C_9H_{10}O_4$, schmilzt bei 49° und färbt sich mit verdünnter Eisenchloridlösung violettrot.

Primulaverin, Primulaverosid ist das 2-Oxy-5-methoxybenzoesäure-methylester-primverosid von der weiter oben angegebenen Strukturformel $C_{20}H_{28}O_{13}$, $2H_2O$. Molekulargewicht 476,22 (ohne Krystallwasser). Es konnte bisher noch nicht rein vom Primverin abgetrennt werden, wie A. GORIS, M. MASCRÉ und CH. VISCHNIAC (28) bei der Beschreibung des Primulaverins ausdrücklich betonen.

Primulaverin krystallisiert aus Essigester in Krystallbüscheln, aus Alkohol in Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 163° (korr.). $[\alpha]_D = -66{,}51°$ in wäßriger Lösung. Primulaverin ist in Benzol und Chloroform unlöslich. In Wasser, Alkohol, Aceton und Essigsäureanhydrid ist Primulaverin leichter löslich als Primverin.

Bei der Hydrolyse mit kochender, stark verdünnter Schwefelsäure findet sich außer den für Primulaverin charakteristischen Spaltprodukten 5-Methyläther-gentisinsäure-methylester (5-Methoxy-salicylsäure-methylester, 2-Oxy-5-methoxy-benzoesäure-methylester), Glucose und d-Xylose noch 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester, der seine Entstehung einer Beimengung von Primverin verdankt.

11. Violutosid.

Violutosid, $C_{19}H_{26}O_{12}$ (Molekulargewicht 446,21), ist dem Monotropitosid isomer und unterscheidet sich davon nur dadurch, daß es als Pentose nicht d-Xylose, sondern höchstwahrscheinlich l-Arabinose enthält; mit anderen Worten: als Zuckerkomponente enthält es nicht Primverose, sondern Vicianose (6-α-Arabinosido-glucose). Ganz fest steht die Konstitution allerdings nicht, da größere Mengen nicht isoliert werden konnten. P. PICARD (46) isolierte es aus Viola cornuta. Es findet sich in weiteren Violaarten, wie Viola tricolor arvensis und Viola gracilis. Große Mengen frischer Pflanzen wurden mit kochendem Alkohol extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird kochend mit wäßrigem Essigester ausgezogen, die Lösungen eingedampft und der gewonnene Extrakt in Wasser gelöst und, wie üblich, mit Bleiacetat behandelt. Die Flüssigkeit wird vom überschüssigen Blei befreit, filtriert und unter vermindertem Druck eingedampft, wobei die Temperatur von 50° nie überschritten wird. Der Rückstand wird mehrmals mit trockenem Essigester ausgelaugt, aus dem das Glucosid auskrystallisiert.

Violutosid krystallisiert aus Aceton in langen feinen Nadeln, die oft in Büscheln angeordnet sind. Es ist geruchlos und von sehr bitterem Geschmack. Es enthält 3,4% Krystallwasser. Schmelzpunkt 168,5°. In wäßriger Lösung ist $[\alpha]_D = -35{,}18°$, auf krystallwasserfreie Substanz umgerechnet $-36{,}20°$.

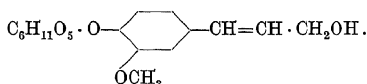
Spaltung. Durch verdünnte Säuren wird Violutosid in das Aglucon und seine beiden Monosen gespalten. Bei der fermentativen Hydrolyse mit einem Ferment aus Cornus sanguinea bleibt die Spaltung beim Disaccharid Vicianose stehen. Enzymmaterial, das auf Monotropitosid einwirkt, z. B. Rhamnodiastase, spaltet auch Violutosid. Aber während beim Monotropitosid die Spaltungslösung am Schluß schwach nach links dreht, dreht sie beim Violutosid nach rechts.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Violutosid gleich dem Monotropitosid eine lebhafte Rotfärbung, und es entsteht der Geruch nach Salicylsäure-methylester selbst bei sehr kleinen Glucosidmengen. Auch Pflanzenmaterial, das Violutosid enthält, gibt beim Zerreiben zwischen den Fingern den Geruch nach Wintergrünöl.

b) Phenylpropanabkömmlinge.

1. Coniferin.

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, $2\,H_2O$ (Molekulargewicht 342,18, krystallwasserfrei).

$$C_6H_{11}O_5 \cdot O-C_6H_3(OCH_3)-CH{=}CH \cdot CH_2OH.$$

Coniferin, das Glucosid des Coniferylalkohols, kommt in allen Coniferen vor und findet sich weiter in den verholzten Geweben der Zuckerrüben, im Spargel, in der Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica), im Holz der Rotbuche und im Kork der Korkeiche. Früher ist es in der Literatur unter dem Namen Laricin und Abietin beschrieben worden.

Coniferin gewinnt man aus dem Cambialsaft von Nadelhölzern, die im Frühjahr oder zu Anfang des Sommers gefällt sind; man sägt sie frisch in Stücke und befreit sie von der Rinde, um den Cambialsaft mit einem Glasscherben oder einem ähnlichen Instrument abzuschaben. Er wird durch Aufkochen und Filtrieren vom Eiweiß befreit und eingedickt, worauf das Coniferin sich in Form braun gefärbter Krystalle abscheidet. Man reinigt es durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser, wobei man aus den Lösungen die harzigen Verunreinigungen durch Zugabe von Bleiacetat und Ammoniak niederschlagen kann.

Coniferin bildet farblose, atlasglänzende, bitter schmeckende Nadeln, die oft stern- oder rosettenförmig geordnet sind und die bei längerem Lagern an der Luft verwittern, da sie einen Teil ihres Krystallwassers abgeben. Bei 100° verliert Coniferin sein Krystallwasser vollständig und schmilzt dann bei 185°. Coniferin löst sich in 200 Teilen kalten Wassers, leichter in heißem Wasser, dagegen weniger in starkem Alkohol und so gut wie gar nicht in Äther. Das Drehungsvermögen in wäßriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -64{,}1^0$ für die krystallwasserhaltige Substanz, $[\alpha]_D^{20} = -70{,}1^0$ für die krystallwasserfreie Substanz. Der enzymolytische Reduktionskoeffizient ist 278. FEHLINGsche Lösung wird selbst beim Kochen nicht reduziert.

Farbreaktionen des Coniferins. 1. Phenol und wenig konzentrierte Salzsäure geben intensive Blaufärbung, Phloroglucin unter ähnlichen Bedingungen eine Rotfärbung.

2. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure tritt Blaufärbung ein.

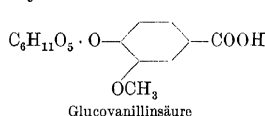
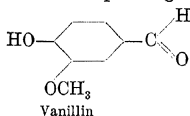
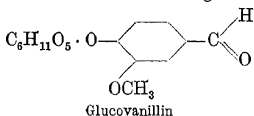
3. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Coniferin zunächst dunkelviolett gefärbt und geht dann mit roter Farbe in Lösung.

4. Mit MOLISCHscher Lösung[1] gibt Coniferin eine schöne blaue Farbe.

Eisenchlorid ist ohne Einwirkung auf Coniferin. Durch Bleiessig oder Bleizucker wird Coniferin aus seiner wäßrigen Lösung nicht gefällt. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäurelösung in der Kälte wird Coniferin zu Glucovanillin abgebaut, bei Behandlung mit Chromsäuremischung zu Vanillin. Kaliumpermanganat oxydiert zu Glucovanillinsäure.

$$C_6H_{11}O_5 \cdot O-C_6H_3(OCH_3)-C{\lt}^{H}_{O}$$
Glucovanillin

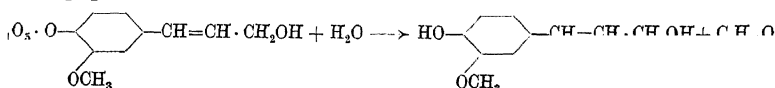
$$HO-C_6H_3(OCH_3)-C{\lt}^{H}_{O}$$
Vanillin

$$C_6H_{11}O_5 \cdot O-C_6H_3(OCH_3)-COOH$$
Glucovanillinsäure

Coniferin gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung Eugenol. Bei dieser Reduktion scheint als Zwischenprodukt ein Eugenolglucosid aufzutreten.

Coniferin war eine Zeitlang Ausgangsprodukt der technischen Vanillindarstellung nach F. TIEMANN und W. HAARMANN.

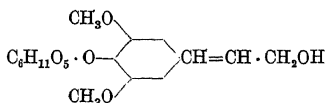
[1] Eine Lösung von 20% Thymol in absolutem Alkohol wird mit so viel Wasser versetzt, daß sich kein Thymol mehr ausscheidet, worauf man festes Kaliumchlorat im Überschuß zusetzt. Nach einigen Stunden wird filtriert.

Spaltung. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entstehen neben Glucose nur harzartige Körper. Setzt man Coniferin bei 25—36° während mehrerer Tage der Einwirkung von Emulsin aus, so wird es in Coniferylalkohol und Glucose gespalten:

$$_{1}O_5 \cdot O-C_6H_3(OCH_3)-CH{=}CH \cdot CH_2OH + H_2O \longrightarrow HO-C_6H_3(OCH_3)-CH{=}CH \cdot CH_2OH + C_6H_{12}O_6$$

Coniferylalkohol bildet weiße prismatische Krystalle, ist geruchlos, schmilzt bei 73—74° und ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkalien löst er sich leicht, von verdünnten Mineralsäuren wird er sehr leicht in ein Polymerisat umgewandelt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert Coniferylalkohol Vanillin.

2. Syringin.

Syringin ist Methoxy-coniferin, $C_{17}H_{24}O_9, H_2O$; Molekulargewicht 390,20 (mit Krystallwasser).

$$C_6H_{11}O_5 \cdot O-C_6H_2(OCH_3)_2-CH{=}CH \cdot CH_2OH$$

Syringin kommt vor im Flieder (Syringa vulgaris), in verschiedenen Oleaceen, in Ligustrum vulgare und anderen Ligusterarten, in Robinia pseudacacia, Jasminum nudiflorum und Jasminum fructicans. Außer in den Blättern enthalten diese Pflanzen das Glucosid vor allem in der Rinde, und zwar ist die im März gesammelte Rinde am ertragreichsten.

Zur Darstellung wird die Rinde mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleiessig versetzt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft.

Syringin krystallisiert in feinen, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 191—192°. Beim Erhitzen auf 115° verliert es das Krystallwasser. Es ist leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung schmeckt schwach bitter. Für krystallwasserfreie Substanz ist $[\alpha]_D = -17°$ in wäßriger Lösung.

Reaktionen. In konzentrierter Salpetersäure ist Syringin mit blutroter Farbe löslich. Die mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzten Lösungen färben sich dunkelblau und werden bei größerer Hitze violett. Konzentrierte Salzsäure gibt in der Kälte eine farblose Lösung, die beim Erhitzen blaue Flocken abscheidet.

Syringin verwandelt sich bei der Oxydation mit Chromsäure in der Kälte teilweise in Glucosyringaaldehyd

CH_3O H

CH_3O

und bei Einwirkung von Kaliumpermanganat in Glucosyringasäure.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von Emulsin wird Syringin in Glucose und Syringenin gespalten.

Syringenin, $C_{11}H_{14}O_4$, bildet eine amorphe, hellrosenrote Masse, die sich mit kirschroter Farbe in Alkohol löst. In Äther und Wasser ist Syringenin unlöslich.

Führt man Syringin in den Organismus per os ein, so tritt es im Harn in Form von Syringasäure auf; nach subcutaner Injektion ist nur Glucosyringasäure und Syringaglucuronsäure nachweisbar.

Glucosyringasäure bildet feine Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei langsamem Erhitzen bei 208°, bei schnellem Erhitzen höher. Glucosyringasäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und wird durch Bleisalze gefällt. Das Kalium- und das Bariumsalz krystallisieren in Nadeln. Beim Behandeln mit Emulsin oder durch Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt Spaltung in Glucose und Syringasäure.

3. Geïn (Geosid).

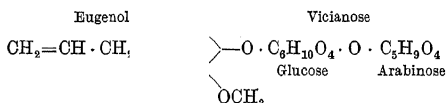
Geïn (Geosid) findet sich in der Wurzel des Benediktenkrauts (Geum urbanum) und wahrscheinlich auch in anderen Geumarten.

Zur Gewinnung des Glucosids werden die Wurzeln mit siedendem Wasser extrahiert, der Extrakt mit Alkohol aufgenommen, das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit feuchtem Aceton aufgenommen, eingedampft und mit Essigäther behandelt, wobei das Geïn nach Animpfen krystallisiert. Zur Reinigung krystallisiert man aus wäßrigem Essigäther um.

Nach H. HÉRISSEY und J. CHEYMOL (32) kommt dem Geïn folgende Strukturformel zu:

Eugenol — Vicianose

$CH_2{=}CH \cdot CH_2$ — $>$—$O \cdot C_6H_{10}O_4 \cdot O \cdot C_5H_9O_4$ (Glucose, Arabinose)

OCH_3

$C_{21}H_{30}O_{11}$, $1\,H_2O$; Molekulargewicht 476,25 (mit Krystallwasser).

Krystallwasserhaltiges Geïn krystallisiert in feinen farblosen Krystallnadeln, die oft sphärokrystallin angeordnet sind, ist geruch- und geschmacklos und schmilzt bei 146—147°. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol, noch schwerer in kaltem Essigäther, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D = -53{,}80°$ in wäßriger Lösung (18).

Durch verdünnte Säuren oder Emulsin wird das Geosid in seine Komponenten Eugenol, d-Glucose und l-Arabinose gespalten. Das neben dem Glucosid in der Wurzel des Benediktenkrautes vorkommende Ferment *Gease* spaltet in Eugenol und Vicianose.

Das bei der Spaltung gebildete Eugenol läßt sich durch Oxydation mit Eisen-3-chlorid als unlösliches Dehydrodieugenol, $C_{20}H_{22}O_4$, bestimmen.

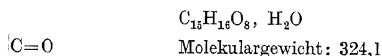
Reaktionen. Wäßrige Geïnlösungen reduzieren FEHLINGsche Lösung nicht. Eisen-3-chloridlösung ist ohne Wirkung.

4. Skimmin.

Skimmin ist wahrscheinlich 7-Glucosido-7-oxycumarin; die Struktur ist aber noch nicht einwandfrei sichergestellt.

C

C=O

$C_{15}H_{16}O_8$, H_2O
Molekulargewicht: 324,1

Skimmin findet sich in der Rutacee Skimmia japonica neben dem Alkaloid Skimmianin.

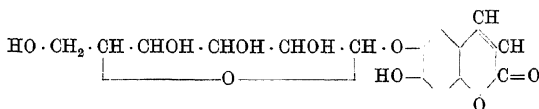
Zur Darstellung zieht man die Pflanzen mit Alkohol aus und versetzt die Lösung mit Wasser, wobei sich ein Harz ausscheidet. Beim Eindampfen des Filtrats krystallisiert das Glucosid aus.

Skimmin krystallisiert in farblosen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 210°. Löslichkeitsverhältnisse: In kaltem Wasser ist Skimmin schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leichter löslich, kaum löslich in Äther und Chloroform. In Alkalien löst es sich ziemlich leicht mit grüner Fluorescens; mit basischem Bleiacetat gibt es eine Fällung. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird Skimmin in einen rechtsdrehenden Zucker ($[\alpha]_D = +24{,}5^0$) und Skimmetin (wahrscheinlich 7-Oxycumarin) gespalten. Skimmetin ist mit Umbelliferon isomer, wenn nicht identisch.

Skimmetin, $C_9H_6O_3$, bildet farblose, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 223°, die in kochendem Wasser sehr wenig löslich sind. Durch Alkali oder konzentrierte Schwefelsäure wird es mit blauer Fluorescenz gelöst. Wäßrige und alkoholische Lösungen zeigen ebenfalls blaue Fluorescenz.

5. Äsculin.

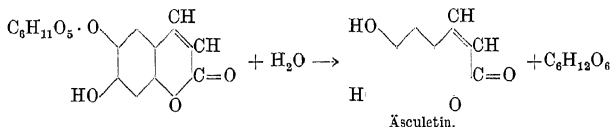
Äsculin, $C_{15}H_{16}O_9$, $2H_2O$ (Molekulargewicht 340,13 krystallwasserfrei), ist 6-Glucosido-6, 7-dioxycumarin, wie F. S. H. HEAD und A. ROBERTSON (30a), R. SEKA und P. KALLIR (51) und A. K. MACBETH (39a) unabhängig voneinander feststellten.

```
                                                          CH
HO · CH2 · CH · CHOH · CHOH · CHOH · CH · O—      \/ \CH
           |                          |             |   |
           |____________O_____________|   HO—\  /\  /C=O
                                                 O
```

Äsculin wurde in der Rinde der Roßkastanie (Aesculus hippocastanum L.) aufgefunden und seiner Fluorescenz wegen „Schillerstoff“ genannt. Es findet sich weiter in geringer Menge in den Roßkastanienschalen, in der Rinde der roten Roßkastanie (Pavia rubra LAM.), wie J. ZELLNER (65) zeigte, und in Hymenodiction excelsum. Es soll sich auch in der Wurzel des wilden Jasmins (Gelsemium sempervirens) finden, vielleicht liegt bei dieser Angabe eine Verwechslung mit Scopoletin vor.

Zur Darstellung wird die Rinde der Roßkastanie mit Wasser ausgekocht, der Auszug durch Fällung mit Bleiacetat gereinigt, das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und die filtrierte Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Äsculin läßt sich auch mit Alkohol extrahieren.

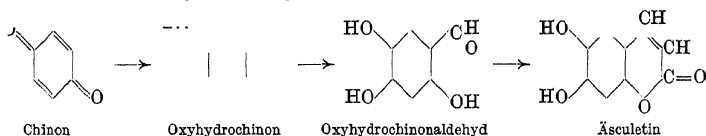
Äsculin krystallisiert in kleinen Prismen, die oft kugelig gruppiert sind. Bei 120 bis 130° gibt es das Krystallwasser ab und schmilzt nach weiterem Erhitzen bei 205°. Nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer glasigen Masse, die in Berührung mit Wasser wieder krystallinisch wird. Nach einer anderen Angabe, die sich auf synthetisches Äsculin bezieht, krystallisiert es mit 2 Mol Krystallwasser; $1^1/_2$ Mol entweichen bei 100°, die restlichen $^1/_2$ Mol erst, wenn die Substanz so hoch erhitzt wird, daß sie sich zu zersetzen beginnt. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich (bei 25° in 575 Teilen), in kochendem Wasser leicht (in 12,5 Teilen). Ebenso ist es in kaltem Alkohol weniger löslich als in siedendem. In Essigester und Eisessig ist es leicht löslich, in absolutem Äther fast unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt blaue Fluorescenz, die noch bei einer Verdünnung von $1 : 15 \cdot 10^6$ erkennbar ist. Auf Zusatz von Säure verschwindet die Fluorescenz, nach Alkalizugabe tritt sie wieder auf. $[\alpha]_D^{11} = -146^0$ (0,0284 g Substanz in 37 cm^3 Methylalkohol). $[\alpha]_D^{22} = -37{,}7^0$ und $-38{,}5^0$ (in Pyridinlösung). Nach längerem Kochen reduziert Äsculin FEHLINGsche Lösung.

Spaltung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren als auch bei Einwirkung von Emulsin bei 26—30° wird Äsculin in Äsculetin und Glucose gespalten:

$C_6H_{11}O_5 \cdot O$ … CH, CH, C=O, HO, O $+ H_2O \longrightarrow$ HO … CH, CH, C=O, H, O $+ C_6H_{12}O_6$

Äsculetin.

Äsculetin krystallisiert aus Wasser in Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 268° unter Zersetzung und ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser und Alkohol ziemlich löslich, fast unlöslich in Äther; die wäßrige Lösung fluoresciert schwach blau, wird von Eisen-3-chlorid grün gefärbt und durch Bleiacetat gelb gefällt; Kalilauge löst Äsculetin mit gelbroter Farbe. Beim Kochen von Äsculin mit Barytwasser tritt Spaltung in Glucose und Äsculetinsäure $C_9H_8O_5$ ein.

Synthese. Die Totalsynthese des Äsculins wurde von E. GLASER und M. KRAUS (27) vom Chinon aus auf folgendem Wege durchgeführt:

Chinon ⟶ Oxyhydrochinon ⟶ Oxyhydrochinonaldehyd (HO, HO, CH O, OH) ⟶ Äsculetin (HO, HO, CH, CH, C=O, O)

Der vom Chinon über Oxyhydrochinon erhaltene Oxyhydrochinonaldehyd wurde nach PERKIN mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat durch mehrstündiges Erhitzen auf 170° in Diacetyläsculetin übergeführt, das dann zum freien Äsculetin verseift wurde. Das Äsculetin wurde in alkalischer Lösung mit Acetobromglucose behandelt und das entstandene Äsculintetracetat mit Ammoniak verseift.

Das synthetische Produkt erwies sich identisch mit natürlichem Äsculin, jedoch zeigte es keine nennenswerte Fluorescenz. Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß es sich bei den Fluorescenzerscheinungen des Äsculins überhaupt nicht um Äsculin, sondern um Zerfallsprodukte des Äsculins handelt.

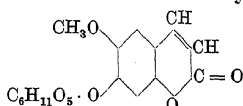
Reaktionen. Äsculin gibt mit Salpetersäure geschüttelt eine Lösung, die mit Ammoniak tiefblutrot wird. Eine Lösung von wenig Äsculin in wenig konzentrierter Salpetersäure wird durch allmählichen Zusatz von Natriumhypochlorit intensiv violett. Gibt man zu in Eisessig gelöstem Äsculin unter Kühlung Brom, so wird Dibromäsculin gebildet, $C_{15}H_{14}Br_2O_9$, Nädelchen vom Schmelzpunkt 193—195°.

Mikrochemischer Nachweis. Beim Erwärmen einer wäßrigen Äsculinlösung mit Brom-Bromkalium-Lösung (10% Brom enthaltend) bilden sich farblose Nadeln von Dibromäsculin (56). Für mikrochemische Zwecke eignen sich als Krystallisationsmittel Methylalkohol und Pyridin. Aus letzterem scheiden sich nach einiger Zeit baumartig vereinigte Nadeln aus. Löst man ein Äsculinkryställchen in Chlorwasser unter Erwärmen auf, so scheiden sich rasch haarförmige, baum- und strauchartig angeordnete, farblose, in dicker Lagerung gelblich erscheinende, lebhaft polarisierende Nädelchen einer Chlorverbindung ab.

Fluorometrische Bestimmung. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Äsculins auf Grund seiner Fluorescenz arbeiteten G. KLEIN und H. LINSER (35a) aus. Da bei dieser fluorometrischen Bestimmung nur sehr geringe Materialmengen zur Verwendung kommen, konnte damit ein Überblick über die quantitative Verteilung des Äsculins in Aesculus hippocastanum erhalten werden. Diese Methode dürfte sich für die quantitative Bestimmung weiterer fluorescierender Naturstoffe ausbauen lassen.

6. Scopolin.

Das Glucosid Scopolin, das nicht mit dem unter dem gleichen Trivialnamen existierenden Alkaloid verwechselt werden darf, enthält als Aglucon 6-Methoxy-7-oxy-cumarin (6-Methyläsculin), als Zuckerkomponente Glucose und wäre daher als 7-Glucosido-6-methoxy-7-oxycumarin zu formulieren:

CH_3O, CH, CH, C = O, $C_6H_{11}O_5 \cdot O$, O

$C_{16}H_{18}O_9$
Molekulargewicht: 354,14 (kristallwasserfrei).

Scopolin ist das Wurzelglucosid von Scopolia japonica, aus der es von EYKMAN erstmalig isoliert wurde. Weiter kommt es noch in Scopolia atropoides vor.

Zur Darstellung werden die gepulverten Wurzeln wiederholt mit 85proz. Alkohol extrahiert. Der Alkohol wird bis auf etwa 1 l für je 2,5 kg Wurzel abdestilliert, die Flüssigkeit mit Bleioxyd gemischt, um aus dem etwa vorhandenen fettsauren Alkaloid die Alkaloidbase frei zu machen. Nach mehreren Tagen wird die Flüssigkeit von den letzten Alkoholresten befreit und zur Entfernung der Alkaloide mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der mit Chloroform ausgeschüttelten Flüssigkeit scheidet sich nach längerem Stehen das Glucosid aus. Man reinigt durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Wasser.

Scopolin bildet weiße, nadelförmige Krystalle, die neutral reagieren. Schmelzpunkt = 218°. Löslichkeitsverhältnisse: Scopolin ist ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol; in Äther und in Chloroform ist Scopolin nicht löslich. In Lösung reduziert Scopolin FEHLINGsche Lösung erst nach vorhergehendem Kochen. In Salpetersäure und in Schwefelsäure löst sich Scopolin mit gelber Farbe; die Schwefelsäurelösung fluoresciert blau.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird Scopolin in Glucose und Scopoletin (6-Methoxy-7-oxycumarin, Chrysatropasäure) gespalten. Scopoletin ist identisch mit dem Aglucon des Fabriatrins, der Gelseminsäure. Scopoletin schmilzt bei 199—200°. Es ist isomer mit dem Monomethyl-äsculetin vom Schmelzpunkt 184° (6-Oxy-7-methoxy-cumarin), das aus Äsculetin durch Behandeln mit Jodmethyl erhalten wird. Sowohl aus Scopoletin als auch aus dem isomeren Methyläsculetin läßt sich Dimethyl-äsculetin gewinnen, das wiederum in Äsculetin überführbar ist.

HO, CH, CH, C=O, HO, O

Äsculetin

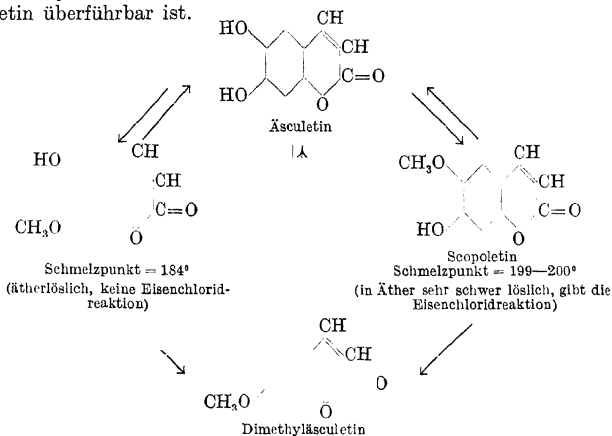
HO, CH, CH, C=O, CH_3O, O

Schmelzpunkt = 184°
(ätherlöslich, keine Eisenchloridreaktion)

CH_3O, CH, CH, C=O, HO, O

Scopoletin
Schmelzpunkt = 199—200°
(in Äther sehr schwer löslich, gibt die Eisenchloridreaktion)

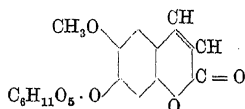
CH, CH, O, CH_3O, O

Dimethyläsculetin

Scopolin wird als ein Methyläsculin aufgefaßt. Da es aber sein Krystallwasser ebenso sprunghaft und schwierig abgibt wie Äsculin und Fabiatrin, ist die Bruttoformel schwer zu bestimmen und noch umstritten. Bei der Spaltung zerfällt Scopoletin in Scopoletin und Glucose; und zwar pflegt man anzunehmen, daß 1 Mol Glucose frei wird. Nach E. GLASER (26) dürfte es sich jedoch beim Scopolin um ein Glucosid mit mehreren Glucosen handeln, da Scopolin andere Eigenschaften aufweist als das von GLASER aus Scopoletin und Acetobromglucose synthetisch gewonnene Scopoletin-β-glucosid. Noch verwickelter wird die Frage dadurch, daß von G. R. EDWARDS und H. ROGERSON (19) ein Glucosid Fabiatrin beschrieben wurde, daß sich aus Scopoletin und einem Mol Glucose zusammensetzt (s. weiter unten).

Das synthetische *Scopoletin-β-glucosid* von E. GLASER wurde aus Scopoletin und Acetobromglucose über das Scopoletin-tetracetylglucosid gewonnen und als 6-Methoxy-7-oxy-cumarin-glucosid formuliert. Es schmilzt bei 127—128°. Es ist in heißem Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig leicht löslich, in kaltem Wasser, Äther und Benzol fast unlöslich. In methylalkoholischer Lösung dreht es die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, $[\alpha]_D^{12} = -37{,}5^0$. Es wird durch Emulsin gespalten.

7. Fabiatrin (Fabiana-glucotannoid).

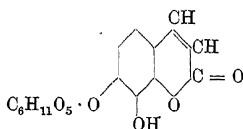
Fabiatrin, 7-Glucosido-6-methoxy-7-oxycumarin, $C_{16}H_{18}O_9$, $2H_2O$ (Molekulargewicht 354,14, krystallwasserfrei) wurde von H. KUNZ-KRAUSE (37) aus der

CH_3O — CH — CH — C = O — O — $C_6H_{11}O_5 \cdot O$

südamerikanischen Pflanze Fabiana imbricata (Pichi-pichi), einer Solanacee, aufgefunden und als Fabiana-glucotannoid bezeichnet. In neuerer Zeit wurde das Glucosid von G. R. EDWARDS und H. ROGERSON (19) in reinem Zustand erhalten und Fabiatrin genannt.

Fabiatrin krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 226—228°. In heißem Wasser ist es leicht löslich, in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig löslich. Die wäßrige Lösung färbt sich bei Zugabe von Ammonium- oder Alkalihydroxyd gelb. Fabiatrin gibt bei der Hydrolyse Scopoletin und *ein* Mol Glucose. Fabiatrin schmilzt bei 226—228°, Scopolin bei 218°. Dieser Unterschied reicht aber wohl nicht aus, eine Verschiedenheit der beiden Glucoside sicherzustellen. Bei der Abgabe des Krystallwassers verhalten sich beide Glucoside ähnlich.

8. Daphnin.

Daphnin ist 7-Glucosido-7, 8-dioxycumarin, $C_{15}H_{16}O_9$ Molekulargewicht 340,13.

CH — CH — C = O — $C_6H_{11}O_5 \cdot O$ — O — OH

Daphnin ist mit Äsculin strukturisomer. Es wurde von VAUQUELIN in der Rinde von Daphne alpina aufgefunden. Später wurde es noch in der Rinde des Seidelbasts (Daphne mezereum) und neuerdings in Daphne odora THUNBERG festgestellt.

Zur Darstellung wird frische Rinde mit Alkohol extrahiert, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die wäßrige Lösung wird mit Bleizucker behandelt, das Filtrat davon mit Bleiessig gekocht. Der zuletzt entstandene Niederschlag wird in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat zum Sirup eingedampft und zur Krystallisation des Daphnins stehengelassen. Das Rohdaphnin wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Daphnin krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 100° Krystallwasser abgeben, bei 215° unter starker Zersetzung schmelzen und bei höherer Temperatur sublimieren. Daphnin ist in kaltem Wasser wenig löslich, etwas besser in kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser und sehr leicht in heißem Alkohol; in Äther ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung schmeckt adstringierend und bitter und reagiert in nicht zu großer Verdünnung sauer. In Alkali- und Alkalicarbonatlösungen ist Daphnin mit goldgelber Farbe löslich. FEHLINGsche Lösung wird beim Kochen reduziert. Daphnin ist in wäßriger Lösung linksdrehend. In absolutem Methylalkohol ist $[\alpha]_D^{22} = -114{,}66^0$.

Spaltung. Durch verdünnte Mineralsäuren wird Daphnin beim Erhitzen in Daphnetin und Glucose gespalten; Emulsin ist von gleicher Wirkung.

Daphnetin, 7, 8-Dioxycumarin, $C_9H_6O_4$, krystallisiert in hellgelben, stark lichtbrechenden Prismen, die bei 253—256° unter teilweiser Zersetzung schmelzen, aber schon unterhalb dieser Temperatur zu sublimieren beginnen. Löslichkeitsverhältnisse: Daphnetin ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser und in heißem Alkohol leicht, in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff kaum löslich. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist es mit goldgelber Farbe löslich; diese Lösungen zeigen im Gegensatz zu denen des Äsculetins keine Fluorescenz. Sie zersetzen sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme.

Die Konstitution des Daphnins wurde erst in letzter Zeit (F. WESSELY und K. STURM [62]) festgelegt. Das Daphnin wurde methyliert, dann der Glucoserest abgespalten und das Methyldaphnin äthyliert. Das Äthylierungsprodukt erwies sich als 7-Äthoxy-8-methoxy-cumarin. Es war damit bewiesen, daß der Glucoserest am Kohlenstoffatom 7 haftet.

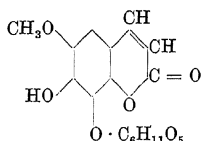
Vorher war angenommen worden, daß der Zucker am Kohlenstoffatom 7 hafte. Aus Daphnetin und Acetobromglucose war nämlich ein Kupplungsprodukt erhalten worden, das in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommen mit dem natürlichen Daphnin identisch sein sollte und daher „*synthetisches Daphnin*" (P. LEONE [38]) genannt wurde. Dieses synthetische Daphnin wurde von F. WESSELY und K. STURM (63) durch Methylieren, Abspalten des Zuckerrestes und anschließende Äthylierung in ein Methyl-äthyl-daphnetin übergeführt, dessen Konstitution durch Abbau bis zur 4-Methoxy-2,3-diäthoxy-benzolcarbonsäure festgelegt werden konnte. Das sog. „synthetische Daphnin" von P. LEONE ist demnach 8-Glucosido-daphnetin.

8-Glucosido-daphnetin (s. oben) schmilzt bei 215—216°. Das Drehungsvermögen in methylalkoholischer Lösung $[\alpha]^{17} = +29{,}4^0$.

Für den Nachweis des Daphnins in den Blüten von Daphne odora empfiehlt T. ASAI (3) folgendes Verfahren: Etwa 5 g Pflanzenmaterial werden einige Zeit in einem größeren Reagensglas mit 25proz. Alkohol extrahiert. Der Auszug wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wenig warmem 95proz. Alkohol unter Umschwenken gelöst, nach dem Erkalten in ein Reagensglas filtriert und obige Behandlung einige Male wiederholt. Bei einwöchigem Stehen verdunstet der Alkohol, und es bilden sich an der Wandung die charakteristischen Daphninkrystalle.

9. Fraxin.

Fraxin ist 6-Methoxy-8-glucosido-7, 8-dioxycumarin, $C_{16}H_{18}O_{10}$; Molekulargewicht 370,14.

CH
CH_3O CH
C = O
HO O
$O \cdot C_6H_{11}O_5$

Fraxin findet sich in der Natur in der Rinde der Esche (Fraxinus excelsior), in einigen Aesculus- und Paviaarten und in der Manna verschiedener Eschenarten.

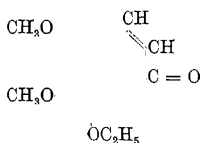
Zur Darstellung wird die Rinde der Esche (Fraxinus excelsior) fein zermahlen und je Kilogramm Rohmaterial mit 15—20 l Wasser ausgekocht, der wäßrige Auszug mit Bleiacetat versetzt und der entstandene Niederschlag über Asbestpapier abfiltriert. Das Fraxin wird aus dem Filtrat mit überschüssigem Bleiessig niedergeschlagen. Der Niederschlag wird in heißem Wasser möglichst fein zerteilt, und das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abgetrennt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedickt, worauf das Fraxin bei Alkoholzugabe rasch auskrystallisiert. Zur Reinigung wird aus 80—100proz. Alkohol umgelöst.

Fraxin krystallisiert in gelben bis farblosen Nadeln und enthält ungefähr 3 Mol Krystallwasser, das bei 0,2 mm Druck zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur, völlig erst bei 120—130° entweicht. Die bei 130° unter 0,2 mm Druck getrocknete Substanz schmilzt bei 205°. Fraxin zeigt eine prachtvolle blaugrüne Fluorescenz, besonders in schwach alkalischer Lösung.

Spaltung. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) auf dem Wasserbade wird Fraxin in d-Glucose und Fraxetin, das schon in der Hitze auskrystallisiert, gespalten. Emulsin spaltet in der gleichen Weise.

Fraxetin, 6-Methoxy-7, 8-dioxy-cumarin, $C_{10}H_8O_5$, bildet schwach gelbliche, plättchenförmige Krystalle, die beim Trocknen bei 100° unter 0,5 mm Druck farblos werden. Beim Erhitzen an der Luft werden sie ab 150° gelb und schmelzen dann bei 227—228° unter Braunfärbung.

Der Konstitutionsbeweis wurde von F. WESSELY und E. DEMMER (60) erbracht. Die gleichen Forscher konnten weiter zeigen, an welchem Hydroxyl der Glucoserest (61) haftet. Vom Fraxin gelangten sie durch Methylierung, Abspaltung des Zuckerrestes und Äthy-

CH_3O CH
CH
C = O
CH_3O
OC_2H_5

lierung zu 6, 7-Dimethoxy-8-äthoxycumarin. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit der Verbindung, die durch Oxydation von 7-Methoxy-8-äthoxycumarin mit Kaliumpersulfat und anschließende Methylierung erhalten wurde.

Reaktionen. Durch Tierkohle wird das Fraxin aus seinen Lösungen adsorbiert. Eisenchlorid fällt die Lösungen zunächst grün und gibt dann einen citronengelben Niederschlag.

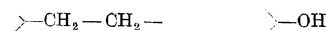
Auf den tierischen Organismus ist Fraxin nahezu ohne Wirkung, z. B. verträgt der Hund 2 g je Kilogramm Körpergewicht ohne sichtlichen Einfluß.

c) Diphenylpropanabkömmlinge.

1. Glycyphyllin.

Glycyphyllin ist Phloretin-rhamnosid, da es nach RENNIE (47) als Aglucon Phloretin, als Zuckerkomponente Rhamnose enthält.

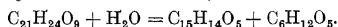
HO

>—CH_2 — CH_2 — >—OH

O · $C_6H_{11}O_4$
Rhamnose

$C_{21}H_{24}O_9, 3H_2O$ (bzw. $4^1/_2 H_2O$); Molekulargewicht 420,19 (wasserfrei).

Glycyphyllin wird aus der australischen Pflanze Smilax glycyphylla gewonnen, in deren Blättern, Stengeln, Blüten und Samen es enthalten ist. Die Blumen und Samen werden mit Wasser ausgekocht und aus dem Extrakt die Eiweißsubstanzen mit Alkohol gefällt. Das Filtrat wird nach Abdestillieren des Alkohols mit Äther ausgezogen, der Ätherauszug eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung wird mit Bleiacetat versetzt, um Verunreinigungen zu fällen, und das Filtrat wieder mit Äther ausgezogen.

Aus wasserhaltigem Alkohol krystallisiert Glycyphyllin mit 3 Mol Krystallwasser, aus Wasser mit $4^1/_2$ Mol. Im zweiten Fall erhält man es in dünnen, glänzenden, vierseitigen Prismen. Bei 100—110° entweicht das Krystallwasser, bei 115° beginnt Zersetzung, aber erst bei 175—180° tritt völlige Verflüssigung ein. Glycyphyllin löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther. In Chloroform, Benzol und Ligroin ist es unlöslich, in Alkalien löslich. Das Glucosid wird durch basisches, aber nicht durch neutrales Bleiacetat gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt Glycyphyllin in Phloretin (s. bei Phlorrhizin) und Rhamnose:

$$C_{21}H_{24}O_9 + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_5.$$

Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht Phloretinsäure.

2. Phlorrhizin.

Phlorrhizin, Phloretinglucosid, wird im älteren Schrifttum auch unter der Bezeichnung Phloridzin, Phlorhizin und Phlorizin abgehandelt.

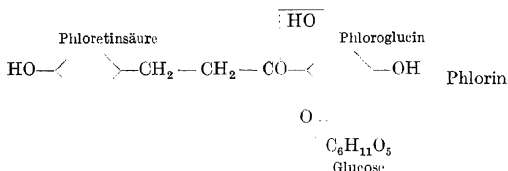
Phloretin

HO

Phloretinsäure Phloroglucin

HO—< >—CH_2 — CH_2 — CO—< >—OH Phlorin

O ·

$C_6H_{11}O_5$
Glucose

$C_{21}H_{24}O_{10}, 2H_2O$; Molekulargewicht 472,22 (mit Krystallwasser).

Phlorrhizin ist verbreitet in der Rinde, besonders der Wurzelrinde von Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäumen und anderen Rosaceen, weiter in den Blättern des Apfelbaumes und den Apfelschalen.

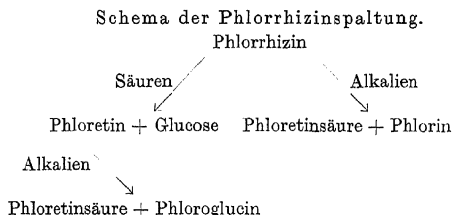
Zur Darstellung kocht man frische, sogleich nach dem Abschälen ins Wasser gelegte Wurzelrinde mit schwachem Alkohol aus. Nach Verdampfen des Extraktionsmittels krystallisiert aus dem Rückstand beim Stehen das Phlorrhizin aus, das aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Ausbeute 3—5%.

Phlorrhizin krystallisiert mit 2 Mol. Wasser in weißen, seidenglänzenden Nadeln, schmilzt wasserhaltig unter Wasserabgabe bei 108—109°, wird bei 130° wieder fest und schmilzt von neuem bei 170—171° unter Zersetzung. Phlorrhizin ist linksdrehend, $[\alpha]_D^{20} = -52{,}40^0$ in Alkohol, $[\alpha]_D^{21} = -51{,}23^0$ in Aceton. Es schmeckt bittersüß. Kochendes Wasser löst Phlorrhizin in allen Verhältnissen, von kaltem Wasser werden etwa 1000 Teile benötigt. In Alkohol, Aceton, Pyridin und Chinolin löst sich das Glucosid leicht. Aus wäßriger Lösung wird es durch basisches Bleiacetat (Bleiessig), Chlorwasser oder Quecksilber-1-nitrat, aus Aceton- und Pyridinlösungen durch Chloroform gefällt.

Phlorrhizin erzeugt bei höheren Tieren Glucosurie.

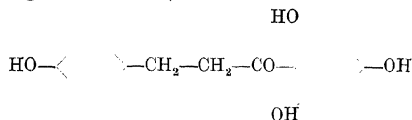
Reaktionen. Zum Nachweis verwendet man Eisenchlorid. Die offizinelle Lösung, 1 : 100, färbt Phlorrhizinlösungen dunkelviolett. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei einer Konzentration von 0,002 %. MILLONS Reagens[1] erzeugt einen braunroten Niederschlag bzw. eine entsprechende Färbung. Die Empfindlichkeitsgrenze ist die gleiche wie im vorhergehenden Fall. Mit Quecksilber-2-nitrat entsteht ein weißer Niederschlag bzw. eine Trübung. Diese Reaktion ist noch empfindlicher, sie gelingt noch mit 0,000422proz. Lösungen.

Trockenes Phlorrhizin absorbiert gasförmiges Ammoniak und färbt sich dann in der Luft gelb, orange, purpurrot und zuletzt blau. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Glucosid mit gelber, bei leichtem Erwärmen mit oranger Farbe. Vanadinschwefelsäure gibt beim Erwärmen eine rote bis violettrote Farbreaktion. FRÖHDES Reagens[2] färbt sich mit Phlorrhizin königsblau, später grün. In wäßrigen Alkalien löst sich Phlorrhizin leicht auf, und die Lösungen färben sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rotbraun.

Die Spaltung des Phlorrhizins verläuft nach folgendem Schema, je nachdem, ob in saurem oder alkalischem Medium gearbeitet wird.

Phloretin, das Aglucon des Phlorrhizins wie auch des Glycyphyllins $C_{15}H_{14}O_5$ (Molekulargewicht 274,11) hat die Struktur:

HO

HO—⟨ ⟩—CH_2—CH_2—CO—⟨ ⟩—OH

OH

Es krystallisiert in süß schmeckenden Blättchen, die bei 257° unter Zersetzung schmelzen. Es ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in siedendem. Von Alkohol oder Äther wird es in jedem Verhältnis aufgenommen. Synthetisch wurde Phloretin von E. FISCHER und O. NOURI (22) aus Phloretinsäurenitril und Phloroglucin mittels der HOESCHschen Ketonsynthese gewonnen. Neuerdings gewannen K. W. ROSENMUND und M. ROSENMUND (49) Phloretin aus Naringenin durch katalytische Hydrierung mit Palladium.

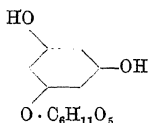
Phloretin zeigt noch die glucosurische Wirkung des Phlorrhizins. In alkoholischer Lösung gibt Phloretin mit Eisenchlorid eine rotviolette Farbreaktion.

---

[1] Quecksilber-2-nitratlösung, die ein wenig salpetrige Säure enthält.

[2] 1 g Natriummolybdat (oder Ammoniummolybdat) und 100 cm³ konzentrierte Schwefelsäure.

Phlorin, Phloroglucinglucosid, $C_{12}H_{16}O_8$ (Molekulargewicht 288,1), das bei der alkalischen Spaltung von Phlorrhizin gebildet wird, hat folgende Strukturformel:

HO — C_6H_3 —OH, O · $C_6H_{11}O_5$

Es ist ein weißes Krystallpulver, beginnt bei 231° (korr.) zu schmelzen und ist bei etwa 239° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung zu einer hellbraunen Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Das Drehungsvermögen wird in der Literatur verschieden angegeben, nach einer mittleren Angabe ist $[\alpha]_D^{20} = -74°$. Phlorin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol; in Äther und Essigäther ist es fast unlöslich. Heiße verdünnte Mineralsäuren wie auch Emulsin spalten in die Komponenten.

Phlorin wurde zu der gleichen Zeit, zu der es bei der Hydrolyse von Phlorrhizin als Spaltprodukt gefaßt wurde, auch synthetisch durch Schütteln einer alkoholischen Phloroglucinlösung mit der ätherischen Lösung von Acetobromglucose erhalten.

Nicht zu verwechseln ist Phlorin mit dem *amorphen d-Glucose-phloroglucin* von E. Von-Gerichten und F. Müller (58), das $[\alpha]_D^{20} = -24,9°$ zeigt und von Emulsin nicht gespalten wird.

Phloretinsäure (p-Oxy-hydrozimtsäure, Naringeninsäure), $C_{19}H_{10}O_3$ (Molekulargewicht 166,1), krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 128—129°. Phloretinsäure läßt sich noch aus einigen anderen Naturstoffen, aus den Glucosiden Naringin und Glycyphyllin und aus manchen Harzen isolieren.

Emulsin, aber auch einige tierische Organsäfte, spalten Phlorrhizin.

3. Hesperidin und Diosmin.

Während man ursprünglich unter der Bezeichnung Hesperidin ein einheitliches Glucosid verstand, nimmt man heute mit O. Tunmann an, daß in den Pflanzen eine ganze Reihe von Hesperidinen vorkommen, die sich vielleicht nur durch die Zusammensetzung ihres Zuckers unterscheiden, vielleicht auch kleine Differenzen im Aglucon aufweisen, und benutzt die Bezeichnung nunmehr als Gruppenbegriff.

Hesperidin wurde erstmals 1828 aus unreifen Orangefrüchten isoliert, es findet sich noch in Citronenarten, Hirtentäschel (Capsella bursa pastoris), Conium maculatum, Mentha piperita, Hyssopus officinalis und vielen anderen Pflanzen (42). Die meisten Autoren haben sich bei der Identifizierung auf den mikroskopischen Nachweis beschränkt, d. h. sie haben die zu untersuchenden Pflanzenteile in Alkohol gelegt, worauf das Hesperidin in den Zellsäften auskrystallisiert. Dies dürfte den Grund bilden, daß die Angaben der älteren Literatur sich oft widersprechen.

Mitunter sind Pflanzen reich an Hesperidin, z. B. gewann O. Tunmann aus dem lufttrockenen Kraute von Hyssopus officinalis 5,2—6,9% Hesperidin (57). Selbst im lebenden Hautgewebe wurde von H. Brunswik (16) bei Anthurium Binotii Linden, einer südbrasilianischen Aracee, Hesperidin in reichstem Maße in Form schwach gelblicher glänzender, scharf ausgebildeter Sphärite gefunden, welche die Gestalt von Doppelpinseln, Hanteln oder Kugeln hatten.

Unter Hesperidin schlechthin versteht man heute das 1828 entdeckte Glucosid, das man besser als *Citrushesperidin* bezeichnet. Es unterscheidet sich von dem höher schmelzenden Hesperidinglucosid, dem *Diosmin*, das in die Klasse der Flavonglucoside gehört, durch ein Plus von zwei Wasserstoffatomen und besitzt die Bruttoformel $C_{34}H_{46}O_{21}$, $2H_2O$ und das Molekulargewicht 790,37 (wasserfrei).

Dargestellt wird Citrushesperidin nach OESTERLE und WANDER (42) durch Extraktion des Pflanzenmaterials mit 2proz. wäßriger Natronlauge bei Zimmertemperatur oder auch aus einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Alkohol mit einem Gehalt von 1—2% Natronlauge.

Citrushesperidin krystallisiert in weißen, geruch- und geschmacklosen Nadeln, die oft sphärisch angeordnet sind. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heißem 1 : 1500 löslich. Leichter löslich ist es in Alkohol und heißem Eisessig. Schmelzpunkt 251°. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Hesperidin spaltet (G. KLEIN [35]) bei der Destillation in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung, besonders nach der Hydrolyse, Formaldehyd ab.

Von alkalischen Flüssigkeiten wird Citrushesperidin farblos gelöst, die Lösungen färben sich aber später gelb bis orange. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Glucosid mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Erhitzt man Citrushesperidin wenige Minuten mit Wasser und Natriumamalgam, filtriert die orangefarbene Lösung und fügt Salzsäure hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der sich in Alkohol mit prachtvoll rotvioletter Farbe löst.

Scheidet man Hesperidin aus alkalischer Lösung durch Säuren ab, so entsteht an der Oberfläche ein gelbliches Häutchen. Es setzt sich aus Sphärokrystallen zusammen, die aus einem dichten glänzenden Kern mit einer Umhüllung zarter spitzer Nadeln bestehen. Später bildet sich der Niederschlag. Er besteht zum Teil aus Garben gekreuzter Nadeln, die zu den mannigfachsten Aggregaten zusammentreten können.

Wird Citrushesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne gedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und vorsichtig erwärmt, so treten charakteristische Färbungen von Rot zu Violett auf.

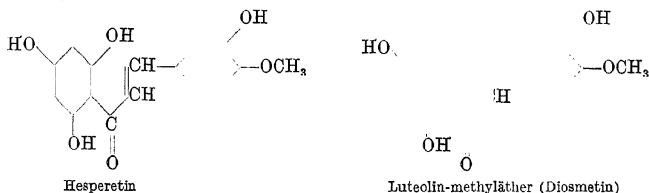
Um Citrushesperidin neben anderen Verbindungen nachzuweisen, löst man erst nach Möglichkeit alle beigemengten Stoffe durch Äther, Alkohol, Wasser, nimmt dann das Glucosid in Alkali auf und fällt durch Säuren, wobei man leicht die charakteristischen Sphärokrystalle des Citrushesperidins erhält.

Bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge werden Rhamnose, 2 Mol Glucose und als Aglucon Hesperitin, auch Hesperetin genannt, isoliert. Hesperitin, $C_{16}H_{14}O_6$, Molekulargewicht 302,11 (Strukturformel vgl. S. 837), bildet weiße atlasglänzende Plättchen, die sich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Äther, schwer in Chloroform und Benzol und sehr schwer in Wasser lösen. Hesperitin wird bei 224° schwarz und schmilzt bei 226° völlig. Auf Grund seiner phenolischen Hydroxylgruppen besitzt Hesperitin schwachsaure Eigenschaften, es gibt mit Alkali und Ammoniak leichtlösliche Verbindungen, aus denen es bereits durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden wird. Mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Natriumamalgam gibt Hesperitin die gleichen Reaktionen wie Hesperidin. Bei Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf Hesperitin wird Protocatechusäure gebildet. Durch heiße, konzentrierte wäßrige Ätzakalien oder Baryt wird es in Phloroglucin und Hesperitinsäure (m-Oxy-p-methoxyzimtsäure) $C_{10}H_{10}O_4$, die mit Isoferulasäure identisch ist, gespalten. Hesperitinsäure bildet schöne weiße Nadeln und schmilzt bei 228°, ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und leichtlöslich in Alkohol und Äther. Hesperitinsäure bildet gut krystallisierende Calcium-, Barium-, Zink- und Kupfersalze.

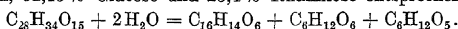
Beim mikrochemischen Nachweis von Citrushesperidin ist darauf zu achten, daß eine Reihe verwandter Glucoside im chemischen Verhalten wie in den Löslichkeiten weitgehend mit ihm übereinstimmen und darum leicht mit ihm verwechselt werden können.

So findet sich in der Pflanze Hyssopus officinalis, wenn sie stark von Pilzen befallen ist, ein Umwandlungsprodukt des Citrushesperidins, das Hyssopin oder *Diosmin*. Diosmin enthält wie Hesperidin noch 2 Mol Glucose und 1 Mol Rham-

nose, dagegen als Aglucon den Luteolinmethyläther (Diosmetin). Die Haftstelle der drei Zuckerreste ist sowohl beim Hesperidin wie beim Diosmin unbekannt. Fest steht aber jedenfalls, daß beim Übergang des Hesperidins in Diosmin eine Umwandlung des Aglucons Hesperitin in Diosmetin unter Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen und Ringschluß nach folgendem Schema stattfindet (41):

Hesperetin — Luteolin-methyläther (Diosmetin)

Durch den Übergang des Oxychalkons Hesperetin in das Oxyflavon Diosmetin ist zugleich eine Beziehung zu den Anthocyanidinen und Catechinen gegeben. Diese letztere Beziehung ist von FREUDENBERG (24) auch experimentell realisiert insofern, als er permethyliertes Hesperitin (Pentamethyl-eriodictyol) durch Reduktion in Pentamethoxy-α,γ-diphenylpropan überführte, das identisch ist mit einem von KOSTANECKY erhaltenen Umwandlungsprodukt des Catechins.

Nach Y. ASAHINA und M. INUBUSE (1), die das Hesperidin als Flavanonglucosid auffassen, besitzt Hesperidin die Zusammensetzung $C_{28}H_{34}O_{15}$ und liefert bei der Hydrolyse 49,05 % Hesperetin, 32,13 % Glucose und 23,4 % Rhamnose entsprechend der Gleichung:

$$C_{28}H_{34}O_{15} + 2H_2O = C_{16}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5.$$

Nach F. E. KING und A. ROBERTSON (34a) dürfte Hesperitin ein Flavanon sein, das bei der Methylierung und bei der Acetylierung leicht in ein Chalkon übergeht. Aus Analogiegründen erscheint es wahrscheinlich, daß Hesperidin ein Flavanon-biosid ist.

Gibt man zu einer Suspension von Hesperidin in Essigsäureanhydrid einen Tropfen Schwefelsäure, und gießt man die Lösung nach Zugabe von Natriumacetat in Wasser, so erhält man Diacetylhesperidin, $C_{32}H_{38}O_{17}$. Das Acetylderivat gibt aus Eisessig und Wasser Nadeln vom Schmelzpunkt 142—143°, zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{21} = -32{,}9^0$ und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Magnesium und Salzsäure Violettfärbung.

Mit Baryt hydrolysiert liefert Hesperidin Isoferulasäure (Hesperetinsäure) vom Schmelzpunkt 228° und ein amorphes Glucosid, wahrscheinlich *Phloroglucin-rhamno-glucosid.*

4. Naringin.

Naringin enthält als Aglucon nach älteren Angaben 2′, 4′, 6′, 4-Tetraoxychalkon, nach neuerer Angabe 5, 7, 4′-Trioxyflavanon, als Zuckerkomponente Rhamnose und Glucose und hat die Bruttoformel $C_{27}H_{32}O_{14}$, $2H_2O$ bzw. $C_{27}H_{32}O_{14}$, $8H_2O$. Naringin wurde im Jahre 1857 von DE VRY bei der Neroliöldarstellung aus Blüten von Citrus decumana als Nebenprodukt aufgefunden und für Hesperidin gehalten. In der älteren Literatur findet es sich darum unter der Bezeichnung Hesperidin DE VRY, weiter auch unter Iso-hesperidin und Aurantiin.

Naringin findet sich in fast allen Pflanzenteilen von Citrus decumana (Pampelmuse, grape fruit). Eine Angabe der referierenden Literatur über Vorkommen in Weintraubenschalen (17) beruht auf einem Irrtum.

Naringin wird bei der Destillation von Neroliöl gewonnen, wobei es im Destillationsrückstand auskrystallisiert. Nach ST. G. WILLIMOTT und F. WOKES (64) läßt sich Naringin auch aus den Schalen der „grape fruit" mit kaltem Alkohol extrahieren.

Naringin bildet äußerst bitter schmeckende, weiße, glänzende, monokline Krystalle, die zu Rosetten vereinigt sind. Die Elementaranalyse ergab C 47,9% und H 6,46%. Vom Krystallwasser wird ein großer Teil über Schwefelsäure abgegeben, der letzte Teil bei einer Temperatur von 120°. Das Glucosid geht dabei in ein weiches, schwachgelbliches Pulver über. Naringin schmilzt luft-

trocken bei 83° zu einer sirupartigen Masse, bräunt sich bei weiterer Temperatursteigerung und stößt bei 100° heftig Wasserdampf aus, um bei 120° zu einer glasig harten Masse zu erstarren. In Wasser von 20° ist Naringin im Verhältnis 1 : 8000 löslich. Wasser von 65—70° an löst Naringin fast in jedem Verhältnis. Nach einer neueren Arbeit von Y. ASAHINA und M. INUBUSE (1) kommt dem bei 110° getrockneten Naringin, das bei 171° schmilzt, die Zusammensetzung $C_{27}H_{32}O_{14}$, $2H_2O$, dem aus Wasser krystallisierten die Zusammensetzung $C_{27}H_{32}O_{14}$, $8H_2O$ zu.

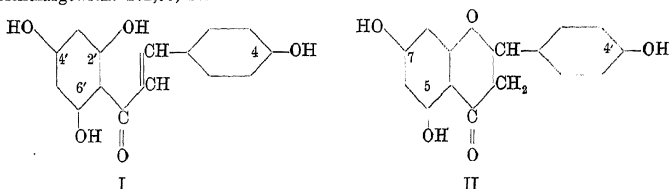
Bei der Hydrolyse mit 5proz. Salzsäure oder 2—3proz. Schwefelsäure spaltet sich Naringin in Rhamnose, Glucose und sein Aglucon Naringenin.

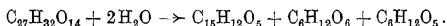
Früher glaubte man, daß bei der Spaltung nur sehr wenig Glucose entstehe, und daß Naringenin 2′, 4′, 6′, 4-Tetraoxy-chalkon (Trioxy-phenyl-oxystyryl-keton) (I) $C_{15}H_{12}O_5$, Molekulargewicht 272,09, sei.

HO, OH, 4′, 2′, 6′, CH—, CH, 4, —OH, C, OH, O

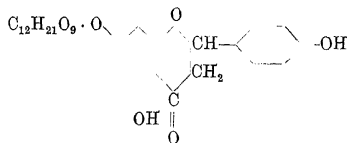
I

HO, O, 7, 5, CH—, CH₂, 4′, —OH, C, OH, O

II

Nach Y. ASAHINA und M. INUBUSE liefert die Hydrolyse 43,4% Naringenin, 31,9% Glucose und 22,8% Rhamnose, entsprechend der Gleichung:

$$C_{27}H_{32}O_{14} + 2H_2O \rightarrow C_{15}H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5 .$$

Nach Y. ASAHINA, J. SHINODA und M. INUBUSE (2) liefert die Hydrolyse kein Oxychalkonderivat, sondern das Flavanonderivat (II), 5, 7, 4′-Trioxy-flavanon.

Durch Einwirkung von Diazomethan auf Naringin in methylalkoholischer Lösung entsteht eine sirupöse Substanz, und aus dieser durch saure Hydrolyse das von J. SHINODA und S. SATO (52) synthetisierte Isosakuranetin (5, 7-Dioxy-4-methoxy-flavanon). Da früher gezeigt wurde, daß im Sakuranetin (5, 4′-Dioxy-7-methoxy-flavanon) durch Diazomethan nur das Hydroxyl in 4′-Stellung methyliert wird, ist anzunehmen, daß sich der Zuckerrest des Naringins in Stellung 7 befindet. Dem Naringin wäre demnach folgende Strukturformel zuzuschreiben:

$C_{12}H_{21}O_9 \cdot O$, O, CH—, -OH, CH_2, C, OH, O

Naringenin, das Aglucon des Naringins, bildet aus verdünntem Alkohol farblose, glänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln, die bei 230°, nach K. W. ROSENMUND und M. ROSENMUND bei 247° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Eine Synthese des Naringenins führten K. W. ROSENMUND und M. ROSENMUND (49) durch. Beide Forscher konnten Naringenin in alkoholischer Lösung mit Palladium zu Dihydro-naringenin oder Phloretin reduzieren.

Naringenin zeigt die schwach sauren Eigenschaften der Phenole. Von wäßrigen Alkalien und von Ammoniak wird es leicht mit gelber Farbe gelöst, durch Säuren aus diesen gelben Lösungen wieder gefällt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid dieselbe tiefrotbraune Färbung wie Naringin. Durch heiße konzentrierte Kalilauge wird Naringenin in Phloroglucin und

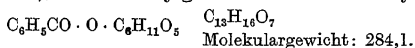
Naringeninsäure (p-Oxyzimtsäure, Para-cumarsäure), $C_9H_8O_3$, vom Schmelzpunkt 207° gespalten.

Reduziert man Naringin mit Natriumamalgam, so erhält man eine Pseudobase, die mit Salzsäure einen roten bis violettroten Farbstoff liefert. Bei der Reduktion des Naringins mit Magnesium und Salzsäure tritt Rotfärbung auf, eine Reaktion, die für Flavanone typisch ist.

C. Glucoside aromatischer Carbonsäuren.

a) Vacciniin, Monobenzoylglucose.

Vacciniin (Vaccinin), Monobenzoylglucose dürfte 6-Benzoylglucose sein.

$C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ $C_{13}H_{16}O_7$
Molekulargewicht: 284,1.

Vacciniin findet sich in den Preiselbeeren (Vaccinium vitis idaea); die reifen Beeren enthalten 0,1%.

Zur Darstellung wird der kalt gepreßte, filtrierte Preiselbeersaft nach mehrtägigem Stehen zur Entfernung der freien Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird durch Erwärmen verjagt und der Saft mit Essigester ausgeschüttelt, der außer Gerb- und Farbstoffen die Hauptmenge des Glucosids aufnimmt. Nach Verdampfen des Essigesters nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, schüttelt noch zweimal mit Äther aus und fällt die Lösung unter Vermeidung eines zu großen Überschusses mit Bleiessig. Das Glucosid wird dabei nicht ausgefällt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und unter vermindertem Druck eingedampft. Sollte der Verdampfungsrückstand noch fällbare Stoffe enthalten, so wird die Behandlung wiederholt. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen fallen Verunreinigungen meist anorganischer Natur aus. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt. Dem Essigester wird das Glucosid wieder mit Wasser entzogen, und die Lösung unter vermindertem Druck verdunstet. Eine weitere Reinigung läßt sich durch Wiederholung der letzten Operation erzielen, ist aber mit großen Verlusten verbunden.

Vacciniin ist in der Wärme ein zähflüssiger, geruchloser, fast farbloser Sirup, der beim Erkalten vollständig erhärtet. Vacciniin ist in Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol und in Essigester; in Äther ist es unlöslich. Der Geschmack ist kratzend und bitterlich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral; $[\alpha]_D^{21} = + 45{,}76°$, nach 24 Stunden $+ 44{,}57°$ in wäßriger Lösung. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = + 48°$.

Spaltung. Vacciniin wird durch verdünnte Alkalilösungen sofort bei Zimmertemperatur, von 5proz. Schwefelsäure erst nach längerem Kochen in Benzoesäure und d-Glucose gespalten.

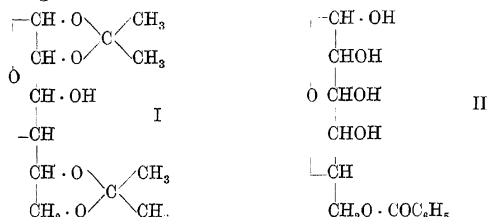
Reaktionen. FEHLINGsche Lösung wird beim Erhitzen sofort stark reduziert. Ebenso werden Silbernitrat und Kupferacetat beim Kochen reduziert. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit wenig alkoholischer Kalilauge tritt sofort der Geruch nach Benzoesäure-äthylester auf. Trocken erhitzt zersetzt sich Vaccinin unter Caramelbildung und Sublimation von Benzoesäure. Bleiessig erzeugt erst auf Zusatz von Ammoniak einen weißen Niederschlag. Mit Phenylhydrazin gibt Vacciniin ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 135—136°.

Das Vacciniin war vom Entdecker C. GRIEBEL (30) aus dem Preiselbeersaft isoliert und als Monobenzoyl-glucose angesprochen worden.

E. FISCHER und H. NOTH (21) konnten das Vacciniin mit der von ihnen durch Spaltung von Benzoyl-diaceton-glucose und Benzoyl-monoaceton-glucose dargestellten Monobenzoylglucose identifizieren. Da Diaceton-glucose als 1, 2, 5, 6-Diisopropyliden-glucofuranose (I) aufgefaßt wird, könnte man versucht sein, dem Vacciniin die Struktur einer 3-Benzoyl-

876 I:(E:3) 13N3

glucose zuzuschreiben. Wie H. OHLE (43) jedoch zeigte, läßt sich die Benzoyl-monoaceton-glucose von E. FISCHER und H. NOTH mit wasserfreiem Kupfersulfat als Katalysator nicht in Benzoyl-diaceton-glucose überführen, während sich unter gleichen Bedingungen Monoaceton-

```
 ┌─CH · O\   /CH3          ┌─CH · OH
 │  |      C                │  |
 │  CH · O/  \CH3           │  CHOH
 O  |                       O  |
 │  CH · OH                 │  CHOH           II
 │  |          I            │  |
 └─CH                       │  CHOH
    |                       └─CH
    CH · O\   /CH3             |
    |      C                   CH2O · COC6H5
    CH2 · O/  \CH3
```

glucose ohne weiteres in Diaceton-glucose überführen läßt. OHLE nimmt deshalb an, daß der Benzoylrest in der Benzoyl-monoaceton-glucose am Kohlenstoffatom 6 der Glucose haftet, während er bei der Benzoyl-diaceton-glucose nach der Synthese am Kohlenstoffatom 3 sitzen muß. Bei dem Abbau der Benzoyl-diaceton-glucose durch verdünnte wäßrige Säuren findet also nach oder während der Abspaltung des ersten Acetonmoleküls eine Umesterung statt. Das Vacciniin wäre somit als 6-Benzoyl-glucose (II) anzusprechen.

Zur Darstellung des Vacciniins gehen E. FISCHER und H. NOTH von der Benzoyl-d aceton-glucose oder der Benzoyl-monoaceton-glucose aus. Die Arbeitsweise ist die gleiche, nur geht im zweiten Falle die Reaktion etwas rascher vonstatten. Das bequemere Ausgangsmaterial bildet natürlich die Diacetonverbindung.

Man löst 15 g Diacetonglucose bei 70° in 150 cm³ 50 proz. Essigsäure und fügt 150 cm³ n/1 Schwefelsäure und 75 cm³ Wasser von derselben Temperatur zu. Dabei scheidet sich ein Öl aus. Bewahrt man jetzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 4 Stunden bei 70° auf, so geht das Öl größtenteils wieder in Lösung, und die Flüssigkeit reduziert zum Schluß sehr stark FEHLINGsche Lösung. Sie wird nach dem Abkühlen mit reinem Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und der schlammige Rückstand sorgfältig mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird unter geringem Druck zur Trockne gedampft und mit viel Aceton ausgelaugt, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Beim Verdunsten des Acetons hinterbleibt gewöhnlich eine amorphe Masse. Durch Lösen in heißem Essigester und Verdunsten im Exsiccator wurden lange weiße Strähnen erhalten, die zum größten Teil aus dem krystallisierten Hydrat der Benzoyl-glucose bestehen, aber auch etwas amorphe, wasserfreie Substanz enthalten.

b) Dibenzoyl-gluco-xylose.

Dibenzoyl-gluco-xylose, $C_{25}H_{28}O_{12}, H_2O$, Molekulargewicht 520,22, ist ein Bestandteil der Blätter und Zweige von Daviesia latifolia. Bei der Destillation des alkoholischen Extraktes mit Dampf geht eine kleine Menge eines aromatisch riechenden, ätherischen Öles und etwas Benzoesäure über, während eine strohfarbene wäßrige Lösung und ein grünes Harz zurückbleiben. Nachdem der wäßrigen Lösung durch Äther Benzoesäure, Salicylsäure, p-Cumarsäure und Fumarsäure entzogen sind, gibt sie an Amylalkohol ein benzoyliertes Disaccharid ab, das bei alkalischer Hydrolyse in Benzoesäure und ein Disaccharid gespalten wird. Das Disaccharid wiederum kann in Glucose und Xylose zerlegt werden. Dieses natürliche benzoylierte Disaccharid enthält zwei Benzoylgruppen und wurde als Dibenzoyl-gluco-xylose bezeichnet. Es krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148° und schmeckt äußerst bitter. $[\alpha]_D = -106{,}7^0$ (0,5094 g wasserfreie Substanz in 20 cm³ methylalkoholischer Lösung).

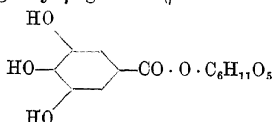
Spaltung. Die beiden Benzoylgruppen werden durch kalte, verdünnte Natronlauge schnell quantitativ abgespalten. Die entstehende Gluco-xylose enthält keine reduzierende Gruppe. Sie bildet eine farblose, hornartige Masse, die in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol leicht und in absolutem Alkohol wenig löslich ist. $[\alpha]_D = -36{,}5^0$ (0,6630 g in 100 cm³ wäßriger Lösung). Die Gluco-xylose liefert bei der Spaltung mit Säuren d-Glucose und d-Xylose.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Acetanhydrid gibt Dibenzoyl-gluco-xylose das Pentaacetyl-derivat $C_{35}H_{38}O_{17}$, Nadeln vom Schmelzpunkt 203°.

Aus der bei der Darstellung verbliebenen Mutterlauge konnte noch eine isomere Verbindung, *Iso*-benzoyl-gluco-xylose, Schmelzpunkt 173—174°, isoliert werden.

c) Gluco-gallin (1-Monogalloyl-β-glucose).

Glucogallin, 1-Monogalloyl-β-glucose (β-Glucose-1-monogalloat), $C_{13}H_{16}O_{10}$,

$$(HO)_3C_6H_2—CO \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$$

Molekulargewicht 308,2, wurde von E. GILSON (25) neben einem anderen Glucotannoid, dem Tetrarin, aus dem chinesischen Rhabarber isoliert.

Zur Darstellung aus Rhabarber wird das fein zerschnittene Material aus kaltem Alkohol extrahiert. Der Auszug wird mit Äther versetzt und nach einigem Stehen dekantiert. Man destilliert den Äther von der Flüssigkeit ab, fällt mit Benzol, löst die Fällung in Aceton und fällt nochmals. Die letzte Fällung wird mit dem gleichen Gewicht Aceton behandelt und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert.

E. FISCHER und M. BERGMANN (20) konnten die von ihnen auf 2 Wegen gewonnene 1-Monogalloyl-β-glucose (β-Glucose-1-monogalloat) mit dem Glucogallin von GILSON identifizieren. Sie bauten aus Acetobromglucose und dem Silbersalz der Triacetyl-gallussäure die Heptacetylverbindung auf und gelangten durch Verseifung mit Ammoniak zur 1-Monogalloyl-β-glucose. Auch durch Einwirkung von Triacetyl-galloylchlorid auf 2, 3, 4, 6-Tetracetyl-glucose bei Gegenwart von Chinolin gelangt man nach denselben Autoren über die Acetylverbindung zu Gluco-gallin.

Glucogallin krystallisiert in monoklinen Prismen. Bei raschem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei 214—215° (korr.), bei langsamem Erhitzen bei 202 bis 203° (korr.) unter Aufschäumen. Es schmeckt schwach bitter, aber nicht sauer. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem und krystallisiert daraus beim Erkalten ziemlich langsam. Aus Methylalkohol, in dem es auch in der Wärme ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert es nach einiger Zeit in zentrisch geordneten, kleinen Nadeln oder Prismen. Recht schwer löst es sich in absolutem Alkohol, selbst in der Wärme, ferner in Aceton und Essigester, so gut wie gar nicht in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Dagegen wird es von 80proz. Alkohol in der Wärme ziemlich reichlich aufgenommen und krystallisiert daraus, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, bei längerem Stehen in schönen mikroskopischen Prismen. Die lufttrockene Substanz enthält Krystallwasser. $[\alpha]_D^{19} = -24,4°$ (0,0568 g trockene Substanz in 2,5770 g Wasser).

Reaktionen. Die verdünnte wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung wie Gallussäure. Mit Cyankalium tritt nach kurzer Zeit Gelbfärbung auf und dann beim Schütteln an der Luft eine rötliche Färbung, die wohl auf vorhergehende Abspaltung von Gallussäure zurückzuführen ist. Mit wäßrigen Lösungen von essigsaurem und basisch essigsaurem Blei und von Brechweinstein entstehen amorphe Niederschläge. Dagegen gibt Gelatine auch in ziemlich konzentrierter Lösung keine Fällung. Mit FEHLINGscher Lösung tritt in der Kälte sofort Braunfärbung und beim Kochen unter Zusatz von etwas Alkali starke Reduktion ein. Durch warme verdünnte Mineralsäuren wird Glucogallin sehr leicht hydrolysiert. Mit Phenylhydrazin erfolgt Spaltung und Abscheidung von d-Glucosazon.

Literatur.

(1) ASAHINA, Y., u. M. INUBUSE: Über die Flavanonglykoside. IV. Über Naringin und Hesperidin. Journ. Pharm. Soc. Jap. 49, 11 (1929). — (2) ASAHINA, Y., J. SHINODA u. M. INUBUSE: Über die Flavanonglykoside I. Ebenda 48, 29 (1928). — (3) ASAI, T.: Über das Vorkommen und die physiologische Bedeutung des Daphnins bei Daphne odora. Acta phytochim. 5, 9 (1930).

(4) BAYLISS, W. M.: Journ. of Physiol. 43, 455 (1912). — (4a) BÉGUIN, C.: Les glucosides à salicylate de methyle. Pharmac. Acta Helv. 7, 40 (1932). — (5) BERTRAND, G., et A. COMPTON: Influence de la chaleur sur l'activité de la salicinase. Compt. rend. 157, 797 (1913); 172, 548 (1921). — (6) BOURQUELOT, E.: Sur la recherche, dans les végétaux, des glucosides hydrolysables par l'émulsine. Journ. Pharm. et Chim. [6] 23, 369 (1906). — Nouvelle contribution à la méthode biochimique de recherche, dans les végétaux, des glucosides hydrolysables par l'émulsine; son application à l'étude des plantes employées en médecine populaire. Ebenda [7] 2, 241 (1910). — (7) BOURQUELOT, E., u. H. HÉRISSEY: Ebenda [7] 3, 115 (1911); ABDERHALDENS Biologische Arbeitsmethoden, Abt. I, T. 5, 115. — (8) Biochemische Synthese eines mit dem Salicin isomeren Glucosids, des β-Salicylglucosids mit Hilfe von Emulsion. Compt. rend. 156, 1790 (1930). — (9) BRIDEL, M.: Étude biochimique sur la composition du Monotropa Hypopitys L. Obtention d'un nouveau glucoside à salicylate de méthyle, la monotropitine. Ebenda 177, 642 (1923). — (10) Sur la véritable nature à salicylate de méthyle existant dans l'écorce du Betula lenta L. Ebenda 178, 1310 (1924). — (11) Sur la présence de la monotropitine dans les racines fraîches de trois espèces des Spirées: Spirea ulmaria L., S. filipendula L., S. gigantea var. rosea. Bull. Soc. Chim. biol. 6, 679 (1924). — (12) Sur la présence, dans l'émulsine des amandes de deux nouveaux ferments, la primevérosidase et la primevérase. Compt. rend. 181, 523 (1925). — (13) Le primérose, les primvérosides et la primvérosidase. Ebenda 180, 1421 (1925). — (13a) BRIDEL, M., C. CHARAUX et J. RABATÉ: Sur l'améliaroside, nouveau glucoside de l'écorce de l'Amelanchier vulgaris Moench. Ebenda 187, 56 (1928). — (14) BRIDEL, M., et S. GRILLON: Le glucoside à salicylate de méthyle du Gaultheria procumbens L. est le monotropitoside. Ebenda 187, 609 (1928). — (15) BRIDEL, M., et P. PICARD: Sur le primvéroside de l'acide salicylique. Ebenda 186, 98 (1928). — (15a) BRIDEL, M., et J. RABATÉ: Sur la répartition du piceoside (picéine de CH. TANRET) dans le règne vegetal. Ebenda 189, 1304 (1929). — (16) BRUNSWIK, H.: Über Hesperidinsphärite im lebenden Hautgewebe von Anthurium Binotii Linden. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39, 208 (1921).

(17) Chem. Zentralblatt 1927 I, 2211. — (18) CHEYMOL, J.: Die chemische Zusammensetzung der Wurzel von Geum urbanum L. Schweiz. Apoth.-Ztg. 66, 283 (1928).

(19) EDWARDS, G. R., and H. ROGERSON: The constitution of Fabiana imbricata. Biochem. Journ. 21, 1010 (1927).

(20) FISCHER, E., u. M. BERGMANN: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe V. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51, 1760 (1918). — (21) FISCHER, E., u. H. NOTH: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker. IV. Derivate der d-Glucose und d-Fructose. Ebenda 51, 321 (1918). — (22) FISCHER, E., u. O. NOURI: Synthese des Phloretins und Darstellung der Nitrile von Phenolcarbonsäuren. Ebenda 50, 611 (1917). — (23) FISCHER, E., u. K. RASKE: Synthese einiger Glucoside. Ebenda 42, 1475 (1909). — (24) FREUDENBERG, K.: Über Gerbstoffe V. Phloroglucingerbstoffe und Catechine. Konstitution des Gambircatechins. Ebenda 53, 1416 (1920).

(25) GILSON, E.: Bull. Acad. roy. méd. Belgique [4] 16, 831 (1902). — (26) GLASER, E.: Über das unter dem Namen β-Methyläsculetin, Scopoletin, Gelseminsäure, Chrysatropasäure in verschiedenen Pflanzen vorkommende 4-Oxy-5-methoxycumarin und das Glucosid desselben. Arch. der Pharm u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 266, 573 (1928). — (27) GLASER, E., u. M. KRAUS: Über die Synthese des Äsculins. Biochem. Ztschr. 138, 183 (1923). — (28) GORIS, A., M. MASCRÉ u. CH. VISCHNIAC: Primelglykoside und -öle. Bull. Sciences Pharmacol. 19, 577 (1912). — (29) GORIS, A., et CH. VISCHNIAC: Constitution du primvérose, de la primérine et de la primulavérine. Compt. rend. 169, 975 (1919). — (30) GRIEBEL, C.: Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Preißelbeeren, Moosbeeren und Kranbeeren. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19, 241 (1910). — (30a) HEAD, F. S. H., and A. ROBERTSON: The Constitution of Aesculin. Journ. Chem. Soc. London 1930, 2434.

(31) HELFERICH, B., u. F. A. FRIES: Oxyaldehyde (VIII). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1246 (1925). — (32) HÉRISSEY, H., et J. CHEYMOL: Sur la constitution chimique de la géine (géoside). Compt. rend. 183, 1307 (1926).

(32a) JACOBY: Dissert., Dorpat 1890. — (32b) JOHANNSON: Dissert., Dorpat 1875. — (32c) JOWETT. H. D. A.: Proc. Chem. Soc. London 16, 89 (1901).

(33) KARRER, P.: Zur Kenntnis der Glucoside IX. Helv. 4, 130 (1921). — (34) Glucoside V. Synthese des β-Gaultherins, des β-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäuremethyl-

esters und des β-Glucosido-resorcylsäuremethylesters. Helv. **3**, 252 (1920). — (*34a*) King, F. E., und A. Robertson: The Position of the Bioside Residue in Hesperidin. Journ. chem. Soc. London **1931**, 1704. — (*35*) Klein, G.: Aldehydabspaltung aus Zuckerarten. Biochem. Ztschr. **169**, 132 (1925). — (*35a*) Klein, G., u. H. Linser: Fluorometrische Bestimmung von Glykosiden: Äsculin. Ebenda **119**, 51 (1930). — (*36*) Kunz, A.: Studies on Salicin I. Exceptional Rotations of the Halogeno-tetraacetyl-Derivatives of Salicin. Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 262 (1926). — (*37*) Kunz-Krause, H.: Beiträge zur Kenntnis der Fabiana imbricata Ruiz und Pavon (Pichi-Pichi) und ihrer chemischen Bestandteile. Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **237**, 1 (1899).

(*38*) Leone, P.: Konstitution und Synthese des Daphnins. Gazz. chim. ital. **55**, 673 (1925). — (*39*) Lippmann, E. O. v.: Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 161 (1927). — (*39a*) Macbeth, A. K.: Äsculin. Journ. Chem. Soc. London **1931**, 1288.

(*40*) Mannich, C.: Über Arbutin und seine Synthese. Arch. der Pharm. **250**, 547 (1912). — (*40a*) Mauthner, F.: Über neue synthetische Glucoside. Journ. f. prakt. Ch. [2] **85**, 564 (1912). — (*40b*) Die Synthese des Piceins, des Glucosids der Edeltanne (Pinus Picea), und neue künstliche Glucoside. Ebenda [2] **88**, 764 (1913).

(*41*) Oesterle, O. A., u. R. Kueny: Über die Beziehung des Hesperidins zu Pflanzenfarbstoffen. Arch. der Pharm. **253**, 383 (1915). — Zur Kenntnis des Homoeriodictyols. Ebenda **255**, 308 (1917). — (*42*) Oesterle, O. A., u. G. Wander: Über das Hesperidin einiger Pflanzen. Helv. **8**, 519 (1925). — (*43*) Ohle, H.: Zur Konstitution des Vacciniins. Biochem. Ztschr. **131**, 611 (1922). — (*44*) Oppenheimer, C.: Die Fermente und ihre Wirkungen 1, 596. Leipzig: G. Thieme 1925. — (*45*) Ebenda 1, 580.

(*46*) Picard, P.: Le violutoside. nouveau glucoside à salicylate de méthyle. Bull. Soc. Chim. biol. **8**, 570 (1926).

(*46a*) Rabaté, J.: Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 441 (1930). — (*47*) Rennie: Journ. Chem. Soc. **49**, 857 (1886). — (*48*) Rijn, J. J. L. van: Die Glykoside. Berlin: Gebr. Bornträger 1900, S. 1. — (*49*) Rosenmund, K. W., u. M. Rosenmund: Über die Synthese des Naringenins und Phloretins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2608 (1928). — (*50*) Rosenthaler, L.: Über Arbutin aus Walliser Bärentraubenblättern. Pharm. Acta Helv. **1**, 147 (1926). — Über Arbutin II. Ebenda **2**, 181 (1927). — Über Arbutin III. Ebenda **4**, 55 (1929).

(*51*) Seka, R., u. P. Kallir: Zur Kenntnis des Äsculins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 622 (1931). — (*52*) Shinoda, J., u. S. Sato: Über die Synthese der Polyoxychalkone, -hydrochalkone und -flavanone. Journ. Pharm. Soc. Japan **48**, 109 (1928). — (*53*) Sigmund, W.: Über ein salicinspaltendes und ein arbutinspaltendes Enzym. Monatshefte f. Chemie **30**, 77 (1909).

(*53a*) Tanret: Bull. Soc. Chim. France [3] **11**, 944 (1894). — (*54*) Tschitschibabin, A. E., A. W. Kirssanow u. M. G. Rudenko: Über nichtgerbende Substanzen aus Badan (Saxifraga crassifolia). II. Arbutin. Liebigs Ann. **479**, 303 (1930). — (*55*) Tunmann, O.: Der weitere Ausbau der Mikrosublimationsmethode und der Nachweis des Arbutins in Pflanzen. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **21**, 312 (1911). — (*56*) Zur Mikrochemie des Äsculins und zum Nachweis dieses Körpers in Aesculus hippocastaneum L. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **54**, 45 (1916). — (*57*) Über das Hesperidin und die Krystalle in Hyssopus officinalis L. Pharm. Zentralhalle **56**, 135 (1915).

(*58*) Vongerichten, E., u. F. Müller: Über d-Glucosephloroglucin und β-Glucosan. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 241 (1906). — (*59*) Voswinkel, A.: Über Salicin und seine Spaltung. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **10**, 31 (1900).

(*59a*) Weidenhagen, R.: Zur Kenntnis der β-Glucosidase. I. Spaltung von Amygdalin. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **79**, 591 (1929). — (*60*) Wessely, F., u. E. Demmer: Die Konstitution des Fraxetins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1279 (1928). — (*61*) Konstitution und Eigenschaften des Fraxins. Ebenda **62**, 120 (1929). — (*62*) Wessely, F., u. K. Sturm: Die Konstitution des Daphnins. Ebenda **63**, 1299 (1930). — (*63*) Zur Konstitution des Daphnins. Ebenda **62**, 115 (1929). — (*64*) Willimott, St. G., u. F. Wokes: Vitamins and other constituents of grape-fruit rind. Biochem. Journ. **20**, 1299 (1926).

(*65*) Zellner, J.: Zur Chemie der Rinden. Monatshefte f. Chemie **47**, 672 (1926). — (*66*) Siehe auch G. Zemplén: Über die Spaltung einiger Glykoside und über Amygdalin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 996 (1920). — (*67*) Zemplén, G., u. A. Hoffmann: Über Salicinrhodanid und Disalicin-disulfid. Ebenda **55**, 992 (1922). — (*68*) Zemplén, G., u. A. Kunz: Über neue stickstoffhaltige Derivate des Salicins und über mehrkernige Oxybenzyl-amine. Ebenda **55**, 979 (1922).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Glucoside mit aliphatischem und aromatischem Aglucon[1] [2].

Von W. THIES und C. WEHMER, Hannover.

Übersicht.

a) Phenolglucoside.

I. Einfachere Phenolglucoside: 1. *Arbutin* und *Methylarbutin*, 2. *Salicin* (Saligenin-glucosid), 3. *Populin* (Benzoyl-salicin), 4. *Spiraein* (o-Oxybenzaldehyd-glucosid), 5. *Gluco-vanillin* (Vanillinglucosid), 6. *Picein* (Salinigrin, Ameliarosid), 7. *Gaultherin* (*Monotropitosid, Monotropitin*), 8. *Primverin* (Primverosid) und *Primulaverin* (Primulaverosid), 9. *Salinigrin* (m-Oxybenzaldehyd-glucosid), 10. *Violutosin* (Violutosid).

II. Phenylpropanabkömmlinge: 1. *Coniferin*, 2. *Syringin* (Methoxy-coniferin), 3. *Gein* (Geosid), 4. *Skimmin* (Glucosido-oxycumarin), 5. *Aesculin* (Glucosido-dioxycumarin), 6. *Scopolin* (Glucosido-methoxy-oxycumarin), 7. *Fabiatrin* (Glucosido-methoxy-oxycumarin), 8. *Daphnin* (Glucosido-dioxycumarin), 9. *Fraxin* (Methoxy-glucosido-dioxycumarin).

III. Diphenylpropanabkömmlinge: 1. *Glycyphyllin* (Phloretin-rhamnosid) 2. *Phlorhizin* (Phloretinglucosid), 3. „*Hesperidin*“[3].

b) Glucoside aromatischer Carbonsäuren.

1. *Vacciniin* (Monobenzoylglucose), 2. *Dibenzoyl-gluco-xylose*, 3. *Glucogallin* (Monogalloyl-glucose).

a) Phenolglucoside.

I. Einfachere Phenolglucoside.

1. Arbutin (β-Hydrochinonglucosid) $C_{12}H_{16}O_7$ und *Methylarbutin* $C_{13}H_{18}O_7$.

Vorkommen: Für fünf Phanerogamen-Familien angegeben, insbesondere bei Ericaceen, meist in Blättern, vereinzelt auch in Rinde, Wurzelstock, Blüten und Früchten.

Fam. **Proteaceae:** *Arbutin* in den *Blättern* von: *Hakea laurina* R. BR. — *H. suaveolens* R. BR., unsicher! — *Banksia integrifolia* L., wie vorige! — *Grevillea robusta* CUNN.

Fam. **Saxifragaceae:** *Saxifraga crassifolia* L. (*S. sibirica*), „Badan“, Wurzelstock: etwas *Arbutin* neben *Bergenin*. Blätter: *Arbutin*, kein *Methylarbutin*.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus communis* L., Birnbaum, und verschiedene Varietäten, Blätter: *Arbutin* neben *Methylarbutin*. Stamm- und Wurzelrinde: *Arbutin*. — *P. sinensis* LINDL. (Blätter). — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC. (*Persica vulgaris* DC.), Pfirsichbaum (Blätter).

Fam. **Ericaceae:** *Arbutin* in den meisten Pflanzen von *Methylarbutin* begleitet. Nach älterer Angabe in der ganzen Pflanze von: *Ledum palustre* L., Sumpfporst. — *Epigaea repens* L. — *Kalmia latifolia* L., „Mountain Laurel“ und *K. angustifolia* L., Kalikobusch. — Nach jüngerer Angabe in den Blättern von: *Rhododendron ferrugineum* L., Rostblättrige Alpenrose. — *R. maximum* L., „Great Laurel“. — *R. hirsutum* L., Rauhblättrige Alpenrose. — *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (hier auch in Rinde). — *Arctostaphylos Uva-ursi* SPR. (*Arbutus U.-u.* L.), Bärentraube (entweder nur *Arbutin* oder Arbutin neben *Methylarbutin* enthaltend). — *A. glauca* LINDL., „Manzanito“. — *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere (wahrscheinlich). — *V. Vitis Idaea* L., Kronsbeere, hier außer in Blättern noch in Blüten und Früchten; zum Teil früher als „*Vacciniin*“ angegeben! — *V. macrocarpum* AIT. (= *Oxycoccos m.* PERS.), Kranbeere, neben Blättern auch in Beeren. — *V. Arcto-*

[1] Diese Bearbeitung schließt sich in Einteilung und Reihenfolge dem vorhergehenden Kapitel an.

[2] Die *Literaturnachweise* für die einzelnen Glucoside und ihr Vorkommen müssen bei C. WEHMER: *Pflanzenstoffe*, 2. Aufl. (bis 1930) nachgesehen werden; außerdem: ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon: Beiträge von EULER u. J. LUNDBERG in Bd. 2, S. 608ff.; G. ZEMPLÉN in Bd. 8, S. 328ff.; Bd. 10, S. 843; Bd. 13, S. 950ff. — BEILSTEIN: Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 1918 u. f. mit Ergänzungsbänden. — H. VOGEL u. A. GEORG: Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. Berlin 1931. — FR. CZAPEK: Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., 3, 450ff. 1921. — J. J. L. VAN RIJN: Glucoside, 2. Aufl. Berlin 1931. — TRIER: Chemie der Pflanzenstoffe. 1924. — MERCKs Index, 6. Aufl. 1929. S. 351 u. f.

[3] *Diosmin* u. *Naringin* s. S. 930 und 939.

staphylos L., Kaukasische Preißelbeere (Blätter). — *Calluna vulgaris* SALISB. (*Erica v.* L.), Heidekraut (Kraut). — *Erica herbacea* L. (*E. carnea* L.), Fleischrote Heide (Blätter).

Fam. **Pirolaceae:** Im *Kraut* folgender, meist neben *Methylarbutin*: *Chimaphila umbellata* NUTT. (*Pirola u.* L.), Doldiges Wintergrün. — *Ch. maculata* PURSH., Geflecktes Wintergrün. — *Pirola uniflora* L. (*Pyrola u.* L.), Einblütiges Wintergrün. — *P. rotundifolia* L., Rundblättriges Wintergrün. — *P. medica* SW., *P. elliptica* NUTT., *P. chlorantha* SW. u. a.

2. *Salicin (Saligenin-glucosid)* $C_{13}H_{18}O_7$.

Vorkommen: Hauptsächlich bei *Salicaceen*, in den meisten *Salix*- und vielen *Populus*-Arten.

Fam. **Salicaceae:** Vorzugsweise in junger Rinde, Blättern, auch weiblichen Blüten folgender Arten: *Salix daphnoides* VILL. (*S. praecox* HOPPE) und Varietät *acutifolia* WILLD. (von anderen nicht gefunden!). — *S. fragilis* L., Bruchweide (wie vorige!). — *S. alba* L., Silberweide (wie vorige!). — *S. triandra* L. (*S. amygdalina β-triandra* L.), wie vorige! — *S. purpurea* L. (*S. Helix* L.?), Purpurweide. — *S. vitellina* L. (*S. alba β-vitellina* L.), Dotterweide. — *S. fragili-alba* (?). — *S. viridis* FR. — *S. pentandra* L., Fünfmännige Weide. — *S. viminalis* L., Korbweide. — *S. amygdalina* L., Mandelweide. — *S. nigra* MARSH., Schwarze Weide. — *S. Humboldtiana* WILLD. — *S. lucida* MHLB. — *S. Caprea* L., Saalweide. — *S. fissa* EHRH. — *S. retusa* L. — *S. mollissima* EHRH. — *S. Lambertiana* SM. — *S. reticulata* L. — *S. conifera* MÜHLB. — *S. rubra* HUDS. — *S. monandra* HOFFM. (Triebe). — *S. polyandra* GL. = *S. pentandra* L. — *S. Nuttallii* (?). — *S. lasiandra* BENTH. — *S. sitchensis* SANSON. — *S. Hookeriana* BARRATT. — *S. Russeliana* SM. (*S. fragilis* × *S. alba*). — *S. hastata* L., Spießförmige Weide. — *S. incana* SCHRK., Graue Weide. — *S. cinerea* L., Graue Weide (Rinde); neben Glucosid *Salicinerein*. — *Populus alba* L., Silberpappel; neben *Populin*. — *P. Tremula* L., Zitterpappel; wie vorige. — *P. pyramidalis* ROZ. (*P. dilatata* AIT., *P. fastigiata* DESF.), Pyramidenpappel. — *P. balsamifera* L., Balsampappel. — *P. tremuloides* MICHX. (*P. graeca* AIT.); neben *Populin*. — *P. trichocarpa* SCHLEICH. — *P. nigra* L., Schwarzpappel. — *P. monilifera* AIT. (*P. canadensis* MNCH.), Canadische Pappel. — *P. canescens* SM., Graupappel.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Genista monosperma* LAM., (Wurzel); *Salicin*-ähnliche Substanz.

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Filipendula Ulmaria* Maxim. (*Spiraea U.* L.), Wiesen-Spierstaude (Blütenknospen); nach alter Angabe, nach neuerer aber nicht vorhanden!

3. *Populin (Benzoyl-salicin)* $C_{20}H_{22}O_8$.

Vorkommen: Verbreitet bei *Salicaceen*, in Rinde, Blättern und weiblichen Blüten.

Fam. **Salicaceae:** Neben *Salicin* bei folgenden: *Salix purpurea* L. (*S. helix* L.?), Purpurweide (Rinde, Blätter und weibliche Blüten). — *Populus alba* L., Silberpappel (Rinde und Blätter). — *P. Tremula* L., Zitterpappel; wie vorige. — *P. pyramidalis* ROZ. (*P. dilatata* AIT., *P. fastigiata* DESF.), Pyramidenpappel (Knospen). — *P. tremuloides* MICHX. (*P. graeca* AIT.), (Rinde). — *P. nigra* L., Schwarzpappel (Knospen). — *P. monilifera* AIT. (*P. canadensis* MNCH.), Canadische Pappel (Blattknospen).

4. *Spiraein (o-Oxybenzaldehyd-glucosid)* $C_{13}H_{16}O_7$.

Vorkommen: nur in einer Familie nachgewiesen.

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Spiraea Kamtschatica* PALL. (Wurzelstock). — *Filipendula Ulmaria* Maxim. (*Spiraea U.* L.), Wiesen-Spierstaude (Kraut und Blüten); neben *Gaultherin*.

5. *Glucovanillin (Vanillinglucosid)* $C_{14}H_{18}O_8$.

Vorkommen: Nur vereinzelt nachgewiesen.

Fam. **Gramineae:** *Avena sativa* L., Hafer (Fruchtschale). — *Triticum repens* L. (*Agropyrum r.* BEAUV.), Quecke (Rhizom und Samenschale).

Fam. **Orchidaceae:** *Vanilla planifolia* ANDR. (*V. aromatica* SW.), Echte Vanille (Frucht); neben *Glucovanillylalkohol*.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Rinde); als Ausscheidung nur einmal beobachtet.

6. *Picein (= Piceosid, Salinigrin, Salicinerein, Ameliarosid, Glucosido-p-oxacetophenon)* $C_{14}H_{18}O_7$.

Vorkommen: In drei Familien.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* LK. (*P. vulgaris* LK.), Fichte (Nadeln und junge Triebe).

Fam. **Salicaceae:** *Salix discolor* MHLB. (*S. amygdalina* L. var. *discolor* KCH.?), (Rinde); als *Salinigrin* angegeben, nach neuerer Angabe (1929) jedoch mit *Picein* identisch. — *S. nigra* MARSH., Schwarze Weide (Rinde); zweifelhafte Angabe! — *S. cinerea* L., Graue Weide (Rinde); als *Salicinerein* angegeben, jedoch identisch mit *Picein.*

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Amelanchier vulgaris* MOENCH. (*Pirus v.* L.), Felsenbirne (Rinde); als *Ameliarosid* angegeben, nach neuester Angabe (1930) identisch mit *Picein.*

7. *Gaultherin (Monotropitosid, Monotropitin*[1]*)* $C_{19}H_{26}O_{12}$ *(= Salicylsäure-methylester-primverosid).*

Vorkommen: In einer großen Zahl von Familien der Angiospermen als Bestandteil der Wurzeln, Stengel, Blätter, Rinde, Blüten oder Früchte. Vielfach ist nur sein Spaltprodukt *Salicylsäuremethylester* nachgewiesen (dieser ist in Bd. 2, S. 538 unter *Salicylsäure* aufgeführt, wo das Vorkommen eingesehen werden muß).

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Keimlinge, im Hypocotyl).

Fam. **Betulaceae:** *Betula lenta* L., Cherry-Birch (Rinde). — *B. lutea* MICHX. (Rinde).

Fam. **Lauraceae:** *Lindera Benzoin* MEISSN. (*Laurus B.* L.), (Rinde und Zweige); zweifelhaft, da nur Spaltprodukt *Salicylsäuremethylester* nachgewiesen.

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Spiraea Kamtschatica* PALL. (Wurzelstock); neben *Spiraein.* — *S. Filipendula* L., Erdeichel (Kraut und Wurzelstock). — *S. gigantea* var. *rosea* (?), (Wurzel). — *Filipendula Ulmaria* Maxim. (*Spiraea U.* L.), Wiesen-Spierstaude (Kraut und Wurzelstock); neben *Spiraein.* — *S. palmata* POLE (*S. digitata* WILLD.).

Fam. **Polygalaceae:** In den *Wurzeln* folgender Species wurde *Gaultherin* oder sein Spaltprodukt (*Salicylsäure-methylester*) festgestellt: *Polygala Senega* L., Senega-Kreuzblume („*Senega-Wurzel*"). — *P. Senega* L. var. *latifolia* TORR. et GR. — *P. Boykini* NUTT. — *P. rarifolia* DC. — *P. javana* DC. (*P. tinctoria* VAHL.). — *P. variabilis* H. B. K. β-albiflora DC. — *P. Baldwinii* NUTT. — *P. serpyllacea* WEIHE. — *P. calcarea* SCHULTZ. — *P. depressa* WEND. — *P. alba* NUTT. („*Falsche Senegawurzel*"). — *P. oleifera* HECK. — *P. violacea* ST. HIL. — *P. vulgaris* L.

Fam. **Violaceae:** *Viola tricolor* L., Stiefmütterchen (Kraut); *Gaultherin* ist nicht nachgewiesen (vgl. *Violutosin*, Nr. 10).

Fam. **Pirolaceae:** *Monotropa Hypopitys* L. (*Hypopitys multiflora* SCOP.), Fichtenspargel (Blütensprosse); neben *Monotropein.*

Fam. **Ericaceae:** *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (Blätter und Rinde). — *G. fragrantissima* WALL. (*G. punctata* BL.) (Blätter); „*Indisches Wintergrünöl*". — *G. Shallon* PURSH. (wie vorige). — *G. leucocarpa* BL. — *G. odorata* WILLD. — *G. serpyllifolia.* — *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere, Preißelbeere (Frucht). — *Andromeda Leschenaultii* (?) (= *Gaultheria L.* DC.?), (Kraut).

8. *Primverin (Primverosid)*[1] $C_{19}H_{26}O_{13}$ und *Primulaverin (Primulaverosid)* $C_{20}H_{28}O_{13}$.

Vorkommen: In Primula-Arten, soll auch verbreitet sein in den Familien: *Betulaceae, Primulaceae, Gentianaceae, Rhamnaceae, Pirolaceae* und *Rosaceae*[2].

Fam. **Primulaceae:** *Primula officinalis* JACQ. (*P. veris* var. α L.), Schlüsselblume, Primel (Wurzel, Blätter, Blüten). — *P. Kewensis* hort. (Wurzel).

9. *Salinigrin* $C_{13}H_{16}O_7$.

Vorkommen: In der Rinde von *Salix discolor* MHLB.; nach neuerer Angabe identisch mit *Picein* (s. Nr. 6, S. 846) und *S. nigra* MARSH.

---

[1] Wir behalten hier durchweg grundsätzlich die Endung „*in*" für Glucoside bei, siehe auch Note 1 auf S. 1035 u. 1224.

[2] BRIDEL, MARC: Compt. rend. **180**, 1421 (1925); C. C. **1925 II**, 408; Journ. Soc. Chim. biol. Paris **7**, 925 (1925); C. C. **1926 I**, 698.

10. *Violutosin, Violutosid (*isomer *Gaultherin* = *Monotropitin)* $C_{19}H_{26}O_{12}$.

Vorkommen: In Viola-Arten.

Fam. **Violaceae:** *Viola cornuta* L. (Kraut). — *V. tricolor* L., Stiefmütterchen (wie vorige). — *V. arvensis* MURR. und *V. gracilis* SIBTH. et SM., (wie vorige).

II. Phenylpropanabkömmlinge.

1. *Coniferin (Laricin, Abietin)* $C_{16}H_{22}O_8$.

Vorkommen: Vielfach bei Coniferen gefunden; auch in vier anderen Familien, meist von *Vanillin* begleitet.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): Im *Cambialsaft* bei folgenden: *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer, früheres „*Laricin*“, später „*Abietin*“ genannt. — *P. Strobus* L., Weymouthkiefer. — *P. Cembra* L., Zirbelkiefer. — *P. Sabiniana* DOUGL., Nußkiefer. — *Picea excelsa* LK. (*P. vulgaris* LK.), Fichte. — *Abies pectinata* DC. (*A. excelsa* LK., *A. alba* MILL.), Edeltanne. — *A. balsamea* MILL. (*A. balsamifera* MICHX.), Balsamtanne; nach alter Angabe! — *Larix europaea* DC. (*L. decidua* MILL.), Lärche; früheres „*Laricin*“.

Fam. **Liliaceae:** *Asparagus officinalis* L., Spargel (Junge Sprosse = „*Spargel*“); neben *Vanillin.*

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Holz); neben *Vanillin.* — *Quercus Suber* L., Korkeiche (Rinde); im techn. Kork neben *Vanillin.*

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa,* Zuckerrübe und var. *crassa,* Futterrübe (Wurzel); im Saft der Rübe, neben *Vanillin.*

Fam. **Compositae:** *Scorzonera hispanica* L., Schwarzwurzel (Wurzel).

2. *Syringin (Methoxy-coniferin)* $C_{17}H_{24}O_9$.

Vorkommen: Hauptsächlich bei *Oleaceen* verbreitet; vereinzelt auch bei *Papilionaten* und *Caprifoliaceen.*

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Robinia Pseudacacia* L., Falsche Acacie, Robinie (Rinde); neben den Spaltprodukten *Syringasäure, Syringenin.*

Fam. **Oleaceae:** *Syringa vulgaris* L., Gemeine Syringe oder Flieder (Blätter, Rinde, Früchte); früheres „*Lilacin*“ und „*Ligustrin*“. — *S. persica* L., Persischer Flieder (Rinde und Blätter). — *Ligustrum vulgare* L., Gemeiner Liguster; wie vorige. — *L. japonicum* THUNBG., *L. spicatum* BUCH-HAM. und *L. lucidum* BUCH-HAM., (Blätter und Rinde). — *Jasminum nudiflorum* LINDL. (Zweige und Rinde); neben „*Jasmiflorin*“. — *J. fruticans* L. (Zweige); neben *Jasminin.* — Ferner in nicht genannten Species von *Fraxinus, Olea, Forsythia* und *Phillyrea.*

Fam. **Caprifoliaceae:** *Lonicera*-Species (nicht genannt).

3. *Gein (Geosid)* $C_{21}H_{30}O_{11}$.

Vorkommen: Nur in einer Familie.

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Geum urbanum* L., Nelkenwurz, Benediktenkraut (Rhizom). — *G. rivale* L. (Rhizom); wahrscheinlich!

4. *Skimmin (7-Glucosido-7-oxycumarin?)*[1] $C_{15}H_{16}O_8$.

Vorkommen: In einer Familie.

Fam. **Rutaceae** (*Toddalioideae*): *Skimmia japonica* THBG. (Holz); neben „*Hesperidin*“.

5. *Aesculin (6-Glucosido-6,7-dioxycumarin, Aesculinsäure, Bicolorin, Polychrom)* $C_{15}H_{16}O_9$.

Vorkommen: Bislang in sieben dicotylen Familien aufgefunden.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus spinosa* L., Schlehe (Frucht); zweifelhafte alte Angabe!

[1] Die Struktur steht noch nicht einwandfrei fest.

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Pavia* L. (*Pavia rubra* LAM.), Rote Kastanie (Rinde). — *Ae. Hippocastanum* L. (*Hippocastanum vulgare* GÄRTN.), Roßkastanie (Rinde, junges Holz von Stamm und Ästen, Knospen); früherer „*Schillerstoff*", „*Polychrom*", neben *Fraxin*, angeblich auch in geringer Menge in den Roßkastanienschalen.

Fam. **Tamaricaceae:** *Tamarix gallica* L. (Blüten); nach älterer Angabe, zweifelhaft!

Fam. **Loganiaceae:** *Gelsemium sempervirens* AIT. (*Bignonia s.* L.), Giftjasmin (Rhizom mit Wurzeln); nach alter, zweifelhafter Angabe, nach neuerer *β-Methyl-Aesculetin* (*Scopoletin*, s. Nr. 7).

Fam. **Solanaceae:** *Fabiana imbricata* R. et PAV., „Pichi-Pichi" (Blätter); nach älterer Angabe ein *äsculin*artiges Glucosid. — *Brunfelsia Hopeana* BENTH. (*Franciscea uniflora* POHL.), (Wurzel); wie vorige!

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Hymenodictyon excelsum* WALL. (*Cinchona e.* ROXB.), (Rinde); nach alter Angabe, nach neuerer aber *β-Methyl-Aesculetin* (Nr. 7).

Fam. **Caprifoliaceae:** *Symphoricarpus occidentalis* HOOK. (Rinde ?); zweifelhafte, aber neuere Angabe (1929).

6. *Scopolin (Methyl-aesculin, 7-Glucosido-6-methoxy-7-oxycumarin)* $C_{16}H_{18}O_9$.

Vorkommen: Nur bei Solanaceen.

Fam. **Solanaceae:** *Scopolia japonica* MAX., Japanische Belladonna (Wurzelstock); neben seinem Spaltprodukt *Scopoletin* (= *β-Methylaesculetin*). — *S. carniolica* JACQ. (= *S. atropoides* BERCHT. et PRESL.); wie vorige! — *S. lurida* DUN. (*Anisodus l.* LK. et OTTO); wie vorige. — *Atropa Belladonna* L., Tollkirsche (Kraut, Früchte, Wurzeln), ebenso.

7. *Scopoletin (β-Methylaesculetin, Gelseminsäure, Chrysatropasäure = 4-Oxy-5-Methoxycumarin)* $C_{10}H_8O_4$.

Vorkommen: Als Spaltprodukt des *Scopolins*, bisweilen neben diesem, bei sechs Angiospermenfamilien.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus virginiana* MILL. (*P. serotina* EHRH.), „Wild cherry" (Rinde).

Fam. **Loganiaceae:** *Gelsemium sempervirens* AIT. (*Bignonia s.* L.), Giftjasmin (Rhizom mit Wurzeln); frühere *Gelseminsäure*.

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel); im *Scammonium*. — *Ipomoea Purga* HAYNE (*J. Jalapa* NUTT., *Convolvulus Jalapa* SCHIED., *Exogonium Purga* BNTH.), (Wurzelknollen); im *Jalapenharz*. — *J. orizabensis* LED. (*Convolvulus o.* PELL.), Mexikanische Winde (Wurzel); im Harz.

Fam. **Solanaceae:** *Atropa Belladonna* L., Tollkirsche (Blätter und Wurzel, anscheinend aber in allen Teilen der Pflanze). — *Scopolia japonica* MAX., „Roto", Japanische Belladonna (Wurzelstock); neben *Scopolin*. — *S. carniolica* JACQ. (*S. atropoides* BERCHT. et PRESL.), ebenso. — *S. lurida* DUN. (*Anisodus l.* LK. et OTTO), in der ganzen Pflanze neben *Scopolin*. — *S. Hladnikiana* FLEISCHM. (*S. carniolica* JACQ); zweifelhafte Angabe! — *Mandragora autumnalis* SPR. (Rhizom mit Wurzel = „*Mandragorawurzel*"). — *Fabiana imbricata* R. et PAV., Pichi-Pichi (Blätter).

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Hymenodictyon excelsum* WALL. (*Cinchona e.* ROXB.) (Rinde).

Fam. **Compositae:** *Artemisia Afra* JAQ. (Blütenköpfchen).

8. *Fabiatrin (Fabiana-glucotannoid, 7-Glucosido-6-methoxy-7-oxycumarin)* $C_{16}H_{18}O_9$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.

Fam. **Solanaceae:** *Fabiana imbricata* R. et PAV., Pichi-Pichi (Blätter).

9. *Daphnin (7-Glucosido-7,8-dioxycumarin)* $C_{15}H_{16}O_9$.

Vorkommen: Sicher nur bei *Thymelaceen*.

Fam. **Gramineae:** *Panicum italicum* L. (*Setaria i.* P. B.), Italienische Kolbenhirse (Kraut = „*Millet-Heu*"); *daphninähnliches* Glucosid.

Fam. **Thymelaeaceae:** *Daphne Mezereum* L., Seidelbast (Rinde und Blüten). — *D. Gnidium* L. (Rinde). — *D. Laureola* L., wie vorige. — *D. alpina* L. (Kraut, nach älterer Angabe; ferner Rinde, Blüten und Frucht).

10. Fraxin (6-Methoxy-8-glucosido-7,8-dioxycumarin, Paviin) $C_{16}H_{18}O_{10}$.

Vorkommen: In drei Familien verbreitet.

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Pavia* L. (*Pavia rubra* LAM.), Rote Kastanie (Rinde); früheres „*Paviin*" (neben *Aesculin*). — *Ae. Hippocastanum* L. (*Hippocastanum vulgare* GÄRTN.), Roßkastanie (Rinde, besonders der Zweige), wie vorige.
Fam. **Oleaceae:** In der *Rinde* bei folgenden: *Fraxinus excelsior* L., Gemeine Esche. — *F. Ornus* SIBT. (*Ornus europaea* PERS.), Mannaesche; hier auch im „*Eschenmanna*". — *F. rotundifolia* LAM. (*F. Ornus* L. var. *rotundifolia* LAM.); wie vorige. — *F. americana* L. (Rinde = „*Ash Bark*")[1].
Fam. **Caprifoliaceae:** *Diervilla japonica* DC. (*Weigelia j.* THBG.), (Zweige); unsichere Angabe! — *D. lutea* PURSH. (*D. canadensis* WILLD. = *D. trifida* MNCH. = *D. Diervilla* MACM.), (Wurzel und Rinde); neben einem saponinartigen Glucosid. — *Symphoricarpus racemosa* MICHX., Schneebeere (Zweige); zweifelhafte Angabe!

III. Diphenylpropanabkömmlinge.

1. Glycyphyllin (Phloretin-rhamnosid) $C_{21}H_{24}O_9$.

Vorkommen: Nur in einer Gattung.

Fam. **Liliaceae:** *Smilax glycyphylla* SM. (Blätter, Stengel, Blüten und Samen). — *S. Macabucha* DUCH. (Blätter).

2. Phlorhizin[2] *(Phloretinglucosid)* $C_{21}H_{24}O_{10}$.

Vorkommen: Nach alter Angabe nur bei Rosaceen verbreitet; nach neuester Angabe (1931) identisch mit *Asebotin* bei den *Ericaceen* (S. 1223).

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Blätter, Rinde, besonders Wurzelrinde, Knospen, dagegen nicht in der Apfelschale!). — *P. communis* L., Birnbaum; Spur in Blattknospen, in der Rinde, insbesondere Wurzelrinde, neben *Arbutin*. — (*Prunoideae*): *Prunus domestica* L., Zwetsche (Rinde, besonders der Wurzel). — *P.-Species* und Variet. divers., Pflaumensorten (wie vorige). — *P. avium* L. (*Cerasus a.* BRCK.), Süßkirsche (wie vorige). [Dagegen wurde in *P. Cerasus* L. (*Cerasus acida* GÄRTN.), Sauerkirsche, *kein Phlorhizin* gefunden].

3. „Hesperidin"[3] *(5,7,3'-Trioxy-4'-methoxyflavanonglucosid).*

Vorkommen: Angegeben für sehr zahlreiche Pflanzen aus vielen, meist dicotylen Familien; besonders in Kraut und Früchten.

Fam. **Araceae:** *Anthurium Binotii* LIND. (Blatt und Stengel), Sphärite in der Epidermis.
Fam. **Menipermaceae:** *Cocculus laurifolius* DC.
Fam. **Rutaceae:** (*Rutoideae*): In den Blättern folgender: *Pilocarpus trachylophus* HOLM., Ceara-Jaborandi; in Blättern. — *Xanthoxylum fraxineum* WILD. — *Fagara Pterota* BLANCO. — *Dictamnus albus* L., Weißer Diptam. — *Calodendron Capense* THBG., Cap-Kastanie. — *Barosma foetissima* BARTL. et WENDL. — *B. dioica* BARTL. et WENDL. — *B. ternata* ECKL. et ZEYH. — *B. venustum* ECKL. et Z. — *B. graveolens* DON. — *B. oblonga* BARTL. et W. — *B. pulchellum* BARTL. et WENDL. — *Agathosma biophylla* ECKL. et ZEYH. — *Empleurum ensatum* ECKL. et ZEYH. — (*Toddalioideae*): *Ptelea trifoliata* L. — *Skimmia japonica* THBG. (Holz). — (*Aurantioideae*): *Citrushesperidin* bei folgenden: *Citrus Aurantium* RISSO (*C. sinensis* PERS.), Apfelsinenbaum (Blätter, Fruchtfleisch und Schale). — *C. Bigaradia* RISSO (*C. Aurantium* L.

[1] *Fraxin* nach alter Angabe auch bei anderen *Fraxinus*-Arten.
[2] In der Literatur auch (fälschlich) *Phlorizin*, *Phloridzin* oder *Phlorrhizin* geschrieben s. auch S. 1223, Note 2.
[3] Anscheinend handelt es sich um eine ganze Reihe von Hesperidinen und hesperidinartigen Substanzen, so daß man richtiger von einer *Hesperidingruppe* spricht (TUNMANN); makrochemische Untersuchungen liegen nur für eine beschränkte Zahl vor (meist nur mikrochemischer Nachweis). Abgetrennt sind hier das *Diosmin* (s. S. 930 unter *Flavone*), das früher gleichfalls als „*Hesperidin*" ging, und das Isohesperidin *Naringin* (s. S. 939). — Als Formeln werden genannt: $C_{34}H_{46}O_{21}$, $C_{28}H_{34}O_{15}$ und früher $C_{50}H_{60}O_{27}$.

subsp. *amara* L. var. *Bigaradia*), Bitterer Orangenbaum (Blüten und Fruchtfleisch), in ersteren nach alter Angabe; letzteres bestritten, dafür *Naringin* (= *Isohesperidin*). — *C. Limonum* RISSO (*C. medica* L. subsp. *Limonum* HOOK.), Citronenbaum (Fruchtfleisch). — *C. Limetta* RISSO (*C. L. vulgaris*), Südeuropäische Limette (wie vorige). — *C. madurensis* LOUR. (*C. nobilis* LOUR. var. *deliciosa*), Mandarinenbaum (wie vorige). — *C. Bergamia* RISSO (*C. Aurantium* L. subsp. *Lima* var. *Bergamia* R.), Bergamotte (Frucht). — *C. decumana* L., Pompelmuse (Fruchtschale); *Hesperidin* nicht vorhanden, ist *Naringin*! (s. S. 939). — *C. vulgaris* RISSO. — *C. vulgaris* R. var. *curassaviensis*.

Fam. **Umbelliferae:** In den Früchten folgender: *Aethusa Cynapium* L., Hundspetersilie. — *Trinia glauca* REICHB. (*T. vulgaris* DC.). — *Seseli Libanotis* KOCH. — *S. tenuifolium* LEDEB. — *S. glaucum* BIEB. — *Cuminum Cyminum* L., Kreuzkümmel. — *Angelica Archangelica* L., Engelwurz. — *A. atropurpurea* L. — *A. decurrens* FEDSCH. — *A. litoralis* FR. — *A. silvestris* L. — *Ferula angulata* SCHLECHT. — *F. communis* L. — *F. neapolitana* TENORE. — *F. Scorodosma* BENTLEY et TRIM. — *Athamanta cretensis* L. — *Bubon Galbanum* L. — *Imperatoria Ostruthium* L., Meisterwurz. — *I. hispanica* BOISS. — *Ligusticum scoticum* L.

Fam. **Tiliaceae:** *Tilia ulmifolia* SCOP., Winterlinde; in den Bracteen.

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Hesperidin* im Kraut bei folgenden: *Galium Mollugo* L., Gemeines Labkraut. — *G. rubrum* L. — *G. aristatum* L. — *G. Schultesii* VEST. — *G. lucidum* ALL. — *G. meliodorum* BECK. — *G. cinereum* ALL.

Fam. **Labiatae:** Im Kraut folgender: *Mentha piperita* HUDS. var. *officinalis* SOLE, Pfefferminze. — *M. piperascens* (?). — *M. longifolia* HUDS. — *Satureia Acinos* SCHEELE und andere *S.*-Species, ferner in verschiedenen *Teucrium*-Species u. a.

Fam. **Compositae:** *Anthemis austriaca* JACQ., im Kraut.

Sonstige „Hesperidin"-Vorkommen.

Als „*Hesperidin*"-führend wurden früher außerdem Vertreter aus folgenden 16 Familien angegeben[1]:

Salicaceae,	**Papilionaceae,**	**Scrophulariaceae,**
Caryophyllaceae,	**Caesalpiniaceae,**	**Acanthaceae,**
Ranunculaceae,	**Linaceae,**	**Dipsacaceae,**
Cruciferae,	**Lythraceae,**	**Campanulaceae,**
Saxifragaceae,	**Valerianaceae,**	**Lobeliaceae.**
	Polemoniaceae,	

b) Glucoside aromatischer Carbonsäuren.

1. *Vacciniin (Monobenzoyl-glucose)* $C_{13}H_{16}O_7$.

Vorkommen: In einer Gattung.

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Blätter und Früchte). — *V. macrocarpum* AIT. (*Oxycoccos m.* PERS.), Kranbeere (Beeren). — *V. Oxycoccos* L. (*Oxycoccos palustris* PERS.), Moosbeere (Frucht = „*Moosbeere*").

2. *Dibenzoyl-gluco-xylose* $C_{25}H_{28}O_{12}$.

Vorkommen: In einer Pflanze bislang aufgefunden.

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Daviesia latifolia* R. BR. (Blätter und Zweige); neben *Quercetinglucosid* $C_{27}H_{30}O_{16}$.

3. *Glucogallin (1-Monogalloyl-β-glucose)* $C_{13}H_{16}O_{10}$.

Vorkommen: In einer Gattung (*Rhabarber*).

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. (*Rh. tanguticum* [MAX.] TSCHIRCH) und *Rh. officinale* BAILL. (Wurzelstock = *Chinesischer Rhabarber*); neben *Tetrarin*. — *Rh. Rhaponticum* L., Pontischer Rhabarber (Wurzelstock = *Rhapontik*).

---

[1] Aufzählung s. bei BORODIN 1883; zitiert bei OESTERLE u. WANDER: Helv. chim. Acta 8, 519 (1925). Von 3000 untersuchten Arten waren 150 hesperidinhaltig.

21. Flavone, Flavanone, Isoflavone und Xanthone. gelbe Blütenfarbstoffe.

Von HANS RUPE und MARGRIT SCHAERER, Basel.

Zusammenfassende Darstellungen.

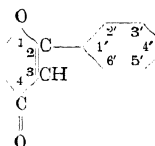
ABDERHALDEN, E.: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. In diesem: H. RUPE, LENZINGER u. M. JETZER: Nachweis und Darstellung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe (mit Ausnahme der Blatt- und Blütenfarbstoffe), Ab- und Aufbauversuche. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1922.

RUPE, H.: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn, 1. Teil 1900. 2. Teil 1909.

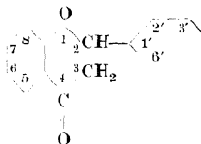
A. Einleitung.

Die Pflanzenfarbstoffe der Flavonreihe sind in der Natur sehr weit verbreitet, seltener kommen Flavanone und Isoflavone und nur ausnahmsweise Xanthone vor. Die Flavone sind alle Derivate des 2-Phenyl-benzopyrons (4) (α-Phenyl-γ-benzopyrons) oder Flavons, einer Substanz, die sich auch selbst im Pflanzenreiche vorfindet. Sie besitzt die Formel

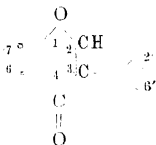
Flavon.

O
1 2 C— 1′ 2′ 3′ 4′ 5′ 6′
4 3 CH
C
‖
O

und unter Berücksichtigung der Bezifferung lassen sich ohne weiteres die Strukturformeln der im folgenden beschriebenen Flavone (einschließlich Flavonole [3-Oxyflavone]) ableiten. Flavanon, die Muttersubstanz der Flavanone, ist 2-Phenyl-2,3-Dihydrobenzopyron (4)

Flavanon.

O
7 8 1 2 CH— 1′ 2′ 3′ 6′
6 5 4 3 CH_2
C
‖
O

und Isoflavon ist 3-Phenyl-benzopyron (4).

Isoflavon.

O
7 8 1 2 CH
6 5 4 3 C— 2′ 6′
C
‖
O

Die Xanthone, von denen nur wenige Vertreter in der Natur vorkommen, sind Derivate des Xanthons.

Xanthon.

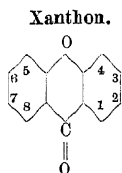
O

6 5 4 3
7 8 1 2

C
||
O

B. Flavone.

1. Flavon.

$C_{15}H_{10}O_2$.

Darstellung. 1 (91). Am einfachsten durch Abwischen der Pflanzen (Primulaceen) mit Hilfe einer Bürste und Umkrystallisieren des erhaltenen Mehlstaubs, der entweder ganz weiß oder schwach gelb gefärbt ist, aus siedendem Petroläther. Er löst sich darin, abgesehen von wenigen zufälligen Verunreinigungen, leicht auf und scheidet sich beim Abkühlen in großen Krystallbüscheln beinahe vollständig wieder aus.

Etwas komplizierter gestaltet sich die Reindarstellung des Flavons, das bei der mechanischen Entfernung an der Pflanze haften bleibt. Seine Benzinlösung muß zur Entfernung von Wachs und anderen Substanzen, die die Krystallisation verhindern, vorerst mit verdünnter kalter Natronlauge behandelt werden. Diese nimmt einen beträchtlichen Teil der Verunreinigungen auf. Der Rückstand wird dann mit 40proz. Alkohol, in dem das Wachs nur wenig löslich ist, digeriert, und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol (40proz.) und abwechselnd aus Petroläther erhält man die Substanz rein.

2. Y. SHIBATA und K. KIMOTSUKI (136) spülen die frischen Pflanzenteile von Primula kewensis mit Alkohol ab, sie fällen durch Zusatz von wenig Wasser das Flavon in weißen Flocken aus und reinigen es durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol.

Siehe auch Primetin, S. 853.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 902, Nr. 1. Flavon scheidet sich aus seinen Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ab. Von heißer verdünnter Natronlauge, noch rascher von methylalkoholischem Natrium- und Bariumhydroxyd wird es gespalten (deutlicher Acetophenongeruch!). Bei Einwirkung von kaltem methylalkoholischem Bariumhydroxyd geht es rasch in eine schön orangegefärbte, krystallinische Substanz über, die Lösung färbt sich tiefgelb, und beim Erwärmen tritt sehr deutlich Acetophenongeruch auf. Nach dem Stehen über Nacht und Sättigen mit Kohlendioxyd geht bei der Destillation mit Wasserdampf Acetophenon über; in der Lösung bleiben Salicylsäure und Benzoesäure zurück. Beim Eindampfen mit 30proz. Kalilauge bilden sich Salicylsäure, Acetophenon, o-Oxyacetophenon und Benzoesäure. Nach BARGER und STARLING (27) gibt Flavon mit Jod Mischkrystalle, permanente blaue Nadeln, sowie eine schwarze Adsorptionsverbindung.

H. BRUNSWIK (34) verwendet diese Reaktion zum mikrochemischen Flavonnachweis, indem er mit dem Skalpell abgeschabten Primelmehlstaub unter einem Deckglas in so viel 96proz. Alkohol löst, daß die Flüssigkeit nur etwa die Hälfte des Raumes zwischen Deckglas und Objektträger einnimmt, und den noch freien Raum mit Jodjodkaliumlösung ausfüllt. An der Diffusionszone Alkohol-Jodjodkali bildet sich dann ein schön blauer Niederschlag, der aus blauen Nadeln und Nadelbüscheln, oft auch aus einem feinen Nadelfilz besteht. Diese Jod-Flavonmischkrystalle sind in Wasser und Salzsäure[1] beständig und unterscheiden sich hierdurch ganz eindeutig von den ähnlichen rotvioletten Saponarin-Jodmischkrystallen, die wasserlöslich sind.

---

[1] Unter der 50proz. Salzsäure von BRUNSWIK dürfte sehr wahrscheinlich konzentrierte Salzsäure, die mit der gleichen Gewichtsmenge (eventuell mit dem gleichen Volumen) Wasser verdünnt wurde, verstanden sein, d. h. eine ca. 19proz. (eventuell ca. 21proz.) Säure.

Nach H. BRUNSWIK (34) eignen sich ferner zum mikrochemischen Flavonnachweis die Umkrystallisation unter Deckglas mit Mineralsäuren (konzentrierte Salzsäure führt zu charakteristischen feinen Nadeln und Nadelbüscheln), die Mikrosublimation (Bildung von ranken- und federartigen Krystallen) und die blauviolette Fluorescenz der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Aus Petroläther seidenartige Krystallbüschel, aus Alkohol weiße, seidenglänzende, federartige Krystalle. F. 97° (KOSTANECKI, TAMBOR), 97—99° (SHIBATA, KIMOTSUKI), 99—100° (MÜLLER). Im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzin und den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In kaltem Wasser beinahe unlöslich, in siedendem Wasser wenig löslich. Beim Abkühlen wird die Lösung zuerst milchig und scheidet dann seidenartige Krystallbüschel ab.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 1.

2. Primetin.

$C_{15}H_{10}O_4$.

5, 6-Dioxyflavon (94).

Darstellung (94). Die lufttrockenen Pflanzenteile der japanischen alpinen Primelart Primula modesta BISSET et MOORE (1 kg) werden in 75—80proz. Alkohol suspendiert und durch gelindes Schütteln von dem reingelben Mehl, das die Blattunterseiten überzieht und in die Flüssigkeit herabsinkt, befreit. Dabei beachte man, daß möglichst wenig Blattgrün herausgelöst wird. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum scheiden sich nach mehrtägigem Stehenlassen gelbe Krystalle aus, die durch eine wachsartige Substanz verunreinigt sind. Sie stellen ein Gemisch von Flavon und Primetin dar, eventuell Mischkrystalle der beiden. Man filtriert sie ab (20 g) und entzieht ihnen durch mehrstündiges Extrahieren mit Petroläther (Kp. ca. 60°) in einem SOXHLET-Apparat das Flavon. Dieses scheidet sich aus dem Petroläther beim Erkalten als weiße, glitzernde Plättchen ab, die aus wäßrigem Alkohol oder Ligroin als farblose dünne Plättchen (5 g) vom F. 97° erhalten werden. Das Rohprimetin, das nach Entfernung des Flavons als tiefgelbe Substanz zurückbleibt, wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus ziemlich viel Methylalkohol gereinigt (0,5 g).

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 902, Nr. 2. Die rötliche Farbe der alkalischen Lösung verblaßt nach längerem Stehen. Aus der mit Ferrichlorid versetzten, grün gefärbten alkoholischen Lösung scheidet sich nach einigen Tagen ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag aus. Mehrstündiges Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge unter Rückfluß führt zu Benzoesäure. Kobaltkomplexsalze, die eine oxydasenähnliche Wirkung zeigen (138), oxydieren Primetin leicht (124).

Zur Ausführung der Reaktion löst man eine Messerspitze Primetin in wenig 90proz. Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und versetzt z. B. mit einer wäßrigen Lösung von Chloropentamminkobaltichlorid. Nach einigen Minuten, nötigenfalls beim gelinden Erwärmen, färbt sich die Flüssigkeit braun, und es bildet sich ein amorpher, brauner Niederschlag.

Diacetylprimetin, $C_{19}H_{14}O_6$, aus Alkohol farblose, verfilzte Nadeln vom F. 189°. Monomethylprimetin, $C_{16}H_{12}O_4$, aus Alkohol schöne, schwefelgelbe, verfilzte Nadeln vom F. 211—212°.

Eigenschaften. Primetin stellt ockergelbe, dünne Prismen dar. F. 230—231°. In Methyl- und Äthylalkohol löslich, in Petroläther unlöslich.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 2.

3. Toringin (60).

Glucosid des Chrysins (156, 51).

5, 7-Dioxyflavon-7-glucosid (156) oder 5, 7-Dioxyflavon-5-glucosid (51).

Darstellung. Aus der Rinde von Pirus Toringo SIEB. (Japan). Siehe Y. HIROSE (60)[1].

[1] Näheres über diese Substanz konnte nicht in Erfahrung gebracht werden. Die Veröffentlichung von Y. HIROSE (60) war uns leider nicht zugänglich, da sie weder in einer schweizerischen noch in einer deutschen öffentlichen Bibliothek nachgewiesen ist.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 3. Gibt nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, Goldgelbfärbung.

Eigenschaften. Siehe Absorptionsspektrum Tabelle 6, Nr. 3.

4. Chrysin.

$C_{15}H_{10}O_4$.

5,7-Dioxyflavon.

Darstellung. Der alkoholische Auszug von 100 Gewichtsteilen frischer Knospen (Populus pyramidalis, Populus nigra, besonders reichlich in den frischen, gelben Herbst- und Winterknospen der nordamerikanischen Populus monilifera s. balsamifera, 2—3‰) wird bei 70° mit der alkoholischen Lösung von 12 Teilen Bleiacetat versetzt und über Nacht stehengelassen. Man filtriert dann von dem gelblichbraunen, schlammigen Niederschlag ab, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei aus und destilliert nach nochmaligem Filtrieren den Alkohol ab. Das ausgeschiedene, schwere, dickflüssige Harz wird nach dem Abgießen der überstehenden, stark essigsauren, wäßrigen Flüssigkeit in wenig heißem Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen scheidet sich dann die Hauptmenge des Chrysins in Form eines gelben krystallinischen Breies ab, der zur Entfernung von wachsartigen Fetten, Harzen und Schwefel mit wenig siedendem absolutem Alkohol, dann mit Äther und Schwefelkohlenstoff behandelt wird. Kochendes Wasser entzieht dem Rohprodukt Salicin und Populin, und siedendes Benzin nimmt das Tectochrysin auf. Man erhitzt nun bis zum Schmelzen (auf 275°), wodurch verschiedene Verunreinigungen verkohlt werden, löst in Alkohol und fällt alle fremden Farbstoffe durch Zusatz einiger Tropfen Bleiacetatlösung aus. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Chrysin zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 4. Chrysin wird aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säuren unverändert wieder ausgefällt. Barium- und Calciumchlorid erzeugen in der ammoniakalischen Lösung chromgelbe Niederschläge. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, gibt Chrysin Goldgelbfärbung. Beim Eintragen von Brom oder Jod in alkoholische Chrysinlösung entstehen hellgelbe Nadeln von Dibrom- resp. Dijodchrysin. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe auf, und nach einigen Augenblicken scheiden sich aus der salpetersauren Lösung hellrote, körnige Krystalle von Dinitrochrysin aus, die in Alkali mit oranger Farbe leicht löslich sind. Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge zerfällt Chrysin in Acetophenon, Essigsäure, Benzoesäure und Phloroglucin. Zu seiner weiteren Identifizierung wird auch seine Überführung in den Methyläther Tectochrysin (s. d.) mittels methylalkoholischer Kalilösung und Methyljodid empfohlen.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Hellgelbe, dünne, glänzende Tafeln oder Krystallschuppen. Krystallisiert nach G. KLEIN (75) am leichtesten und schönsten aus Ammoniak-Alkohol (1:1): leuchtend dunkelgelbe Kugelsphärite, die im polarisierten Licht das dunkle Kreuz geben. F. 275°. Auf höhere Temperatur erhitzt, sublimiert Chrysin unzersetzt in feinen Nadeln, im Hochvakuum bei 220°, Farbe des Sublimats fast weiß. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin, ziemlich reichlich in siedendem Eisessig und Anilin, weniger in Äther; löslich in 180 Teilen kaltem und in 50 Teilen heißem Alkohol.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 4.

5. Tectochrysin.

$C_{16}H_{12}O_4$.

5-Oxy-7-methoxyflavon.

Darstellung. Siehe Chrysin. Seine Trennung vom Chrysin beruht auf seiner Leichtlöslichkeit in Benzin und ganz besonders in Chloroform, in dem Chrysin praktisch unlöslich ist.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 5. Das intensiv gelbgefärbte Natriumsalz, das für die Verbindung charakteristisch ist, löst sich auch in siedendem Wasser kaum. Man stellt es dar, indem man die alkoholische Lösung von Tectochrysin vorsichtig bis zur schwachen Trübung mit Natronlauge versetzt; es krystallisiert dann in feinen, intensiv gelbgefärbten Nadeln aus. Diese werden von siedendem Wasser größtenteils zersetzt unter Abgabe des Alkalis an das Wasser und Rückbildung von Tectochrysin. Von Kalilauge wird Tectochrysin viel schwerer zerlegt als Chrysin.

Eigenschaften. Aus Alkohol lange, gelbe Nadeln, aus Benzol schwefelgelbe, dicke, monokline Krystalle. F. 163°. In Alkohol viel weniger löslich als Chrysin, leicht löslich in Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff, äußerst leicht löslich in Chloroform.

6. Pratol (105).

$C_{16}H_{12}O_4$.

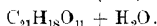
7-Oxy-4'-methoxyflavon (?) (110).

Darstellung. Man extrahiert das getrocknete und zerkleinerte Blütenmaterial von Trifolium pratense oder T. incarnatum wiederholt mit heißem Alkohol, destilliert die Hauptmenge des Alkohols bei einer Temperatur, die 85° nicht übersteigt, ab und befreit den dunkelgrünen, klebrigen Rückstand durch mehrstündige Wasserdampfdestillation von flüchtigen Bestandteilen. Die zurückbleibende rötlichbraune, wäßrige Flüssigkeit wird von dem klebrigen Harz, das beim Abkühlen erstarrt, getrennt, unter vermindertem Druck konzentriert und wiederholt mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Man wäscht die vereinigten, hellgrüngefärbten Ätherauszüge mit wenig Wasser, trocknet sie und destilliert den Äther ab. Der dunkelgrüne, halbfeste Rückstand wird mit wenig Äther digeriert, man filtriert den schwer löslichen Teil ab und krystallisiert ihn wiederholt aus Alkohol um.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 6. Eine Lösung von Pratol in Acetanhydrid wird auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure gelb gefärbt. Erhitzen mit Acetanhydrid führt zum Acetylderivat, federigen Nadeln aus Alkohol. F. 166° (POWER, SALWAY), 167—168° (ROBINSON, VENKATARAMAN).

Eigenschaften. Farblose Nadeln. F. 253° (POWER, SALWAY), 261—262° (ROBINSON, VENKATARAMAN). Wenig löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

7. Baicalin (126, 127).

$C_{21}H_{18}O_{11} + H_2O$.

5, 6, 7-Trioxyflavon-7-glucuronsäure (124, 125, 55).

Darstellung. Die Wurzeldroge von Scutellaria baicalensis GEORGI wird fein zerschnitten und mehrmals je 1 Stunde mit 5—10 Teilen siedenden 50 proz. Alkohols unter Rückfluß extrahiert. Man versetzt die kolierten Auszüge mit so viel Salzsäure, daß sie 1% davon enthalten, und läßt sie stehen, bis sich der gebildete graugelbliche Niederschlag gut abgesetzt hat. Er wird abfiltriert, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure von klebrigen Beimengungen befreit, gewaschen und getrocknet. Bei Behandlung des Rohproduktes mit Methylalkohol im Extraktionsapparat krystallisiert das Baicalin in hellgelben mikroskopisch feinen Nadeln aus. Ausbeute an Rohprodukt im Mittel 8,6%, an gereinigter Substanz ca. 4% der lufttrockenen Droge.

Zur Gewinnung des Baicalins aus der frischen Wurzel werden 100 g Wurzeln mittlerer Größe (0,3—1 cm dick, wasserfrei 30,5 g), die am Ende der Vegetationsperiode gesammelt sind, zweimal je 1 Stunde mit siedendem Wasser extrahiert. Man filtriert die Auszüge, säuert sie mit so viel Salzsäure an, daß sie 1% davon enthalten, und behandelt den entstandenen schön gelben, flockigen Niederschlag wie oben weiter. Ausbeute an Rohsubstanz 6,2 g, an reinem Baicalin 3,8 g, d. h. 20,3% resp. 12,5% der Trockensubstanz der Wurzel.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 7. Die Lösungen in Alkalien und Ammoniumhydroxyd nehmen bald eine dunkle Färbung an. Es löst sich auch in Alkaliacetatlösung mit gelber Farbe, ebenso in zahlreichen anderen Lösungsmitteln, siehe (127). Beim Kochen mit 25 proz. Kalilauge entsteht Acetophenon.

Aus der Lösung in 30proz. Salpetersäure scheidet sich nach einiger Zeit Benzoesäure ab. Seine alkoholische Lösung gibt mit Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Alkali- und Erdalkaliacetaten einen orangefarbenen, mit Bariumhydroxyd einen rostroten Niederschlag, der beim Trocknen grün wird. Natriumamalgam färbt die alkoholische Lösung orangegelb und erzeugt einen grünen, flockigen Niederschlag. Baicalin ist schwer hydrolysierbar. In methylalkoholischer Lösung läßt es sich mit Rosolsäure als Indicator wie eine einbasische Säure titrieren. Wird eine Messerspitze Baicalin in 50proz. Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit wenig wäßriger Pentamminkobaltichloridlösung versetzt, so färbt sich die Lösung nach einigen Minuten dunkelgrün, und bei weiterem Stehenlassen fällt ein amorpher, schmutzig grünbrauner Niederschlag aus (124).

Die TOLLENSsche Naphthoresorcinprobe ist positiv. Erhitzt man nach ASAHINA und HASEGAWA (4) Baicalin in konzentrierter Salzsäure mit naphthoresorcincarbonsaurem Barium, bis eine grünlichblaue Färbung auftritt, und schüttelt mit Äther oder Benzol aus, so zeigen die Lösungen eine Violettfärbung. Werden eine Suspension von Baicalin in Wasser und alkoholische α-Naphthollösung mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so tritt an der Berührungsfläche ein oben braunroter, unten blaugrüner Ring auf, und beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit smaragdgrün (Reaktionen auf Glucuronsäure).

Die Baicalinkrystalle färben sich beim Befeuchten mit Bariumhydroxyd zunächst ziegelrot, nach kurzer Zeit, besonders rasch auf Zusatz von Bromwasser, Jodjodkalilösung oder Wasserstoffsuperoxyd, werden sie tiefblaugrün; Jodjodkaliumlösung allein färbt sie anfangs orangerot, dann an der Luft grün und schließlich jodstärkeartig blau (Scutellarin wird violettrot). Mikrochemisch lassen sich im Herbst in den Parenchymzellen der Wurzelrinde und des Holzteiles durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu Quer- und Längsschnitten Baicalinkrystalle nachweisen, die sich mit Ferrichlorid dunkelgrün, mit Bariumhydroxyd gelbbraun, auf Zusatz von Jod- oder Bromwasser grün färben und in Alkali mit gelber Farbe sehr leicht löslich sind.

Weitere Reaktionen und Derivate siehe (127).

Eigenschaften. Aus Methylalkohol hellgelbe Nadeln, die bis 135° ein Molekül Krystallwasser enthalten. F. 223°. Kaum löslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, Methylalkohol und Aceton, leichter löslich in heißem Eisessig. Löslich in Anilin, Pyridin, pyridinhaltigem Wasser und den Alkaloiden Morphin, Brucin und Chinidin.

$[\alpha]_D^{18} = -144{,}9^0$ (in Wasser + Pyridin).

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 7.

8. Baicalein (126, 127).

$C_{15}H_{10}O_5$.

5, 6, 7-Trioxyflavon (24, 125, 55).

Darstellung (127). 1 Teil Baicalin wird in 20 Teilen Wasser fein verteilt und unter starkem Umrühren mit 25 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wodurch es rasch aufgelöst wird. Gießt man nun die Lösung sogleich in etwa 200 Teile Wasser, so scheidet sich das Baicalein nach kurzer Zeit als gelber flockiger Niederschlag aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Äthyl- oder Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Auch die Reinigung über das Acetat ist empfehlenswert. Weitere Spaltungsmethoden des Baicalins siehe (127).

Bei der Reindarstellung des Wogonins krystallisiert aus den Mutterlaugen auch Baicalein aus. Es kommt also auch in freiem Zustande in der Wurzel von Scutellaria baicalensis GEORGI vor und geht bei der Ätherextraktion mit Wogonin in Lösung.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 8. Die orangegelbe Farbe seiner alkalischen und ammoniakalischen Lösung dunkelt bald nach. Boraxlösung löst es unter Gelbfärbung auf. Alkoholisches Kalium- und Natriumhydroxyd geben einen dunkelgrünen Niederschlag, der beim Zusatz von Wasser und Erwärmen mit gelbbrauner Farbe in Lösung geht. Alkoholische Baicaleinlösung wird beim Zusatz von festem Na-Acetat gelb, von Mg-und Ca-Acetat tief orangerot gefärbt; beim Kochen unter Wasserzusatz bildet sich ein grüner Niederschlag. K-Acetat

erzeugt in siedender alkoholischer Lösung eine ockergelbe krystallinische Verbindung, die von heißem Wasser zersetzt wird. Calcium- und Magnesiumchlorid färben alkoholische Baicaleinlösung tief orangegelb, Barytwasser und auch Natriumamalgam geben einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, färbt sich Baicalein gelb (127). Konzentrierte Salpetersäure löst mit brauner Farbe und führt zu einem hellgelben Nitroderivat.

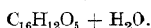
Wird einer wäßrig-alkoholischen Baicaleinlösung ein wenig Purpureosalz (Chloropentamminkobaltichlorid) zugegeben, so färbt sich die Lösung nach ein paar Minuten gelbbraun, und bald darauf entsteht ein voluminöser dunkler, grünbrauner Niederschlag. Vgl. (124). Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Baicalein in Essigsäure mit Brom, bis keine Entfärbung mehr eintritt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelbes krystallinisches Produkt ab, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 233—234° schmilzt. Gibt man zu einer alkoholischen Baicaleinlösung überschüssiges Brom und erwärmt auf dem Wasserbad, so bilden sich nach dem Verdünnen mit Wasser orangerote Prismen, die aus Alkohol umkrystallisiert gegen 200° schmelzen.

Eigenschaften. Aus Äthyl- oder Methylalkohol goldgelbe, bisweilen braunstichige Prismen, F. 264—265° unter Bräunung und Zersetzung. In heißem Methyl- und Äthylalkohol viel leichter löslich als Baicalin, in Butyl- und Amylalkohol aber schwer löslich. Es löst sich ziemlich gut in heißem Eisessig, Essigester, Äther und Aceton, schwer in Chloroform und Nitrobenzol, kaum in Benzol, Petroläther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Wird von pyridinhaltigem Wasser kaum aufgenommen.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 8.

9. Wogonin (126, 127).

Syn. „Scutellarin" von TAKAHASHI (154).

$C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$.

5, 7-Dioxy-8-methoxyflavon (54, 125, 55).

Darstellung (54). Die möglichst frische Wurzeldroge von Scutellaria baicalensis GEORGI, in China „Wogon" genannt, wird zerkleinert und im SOXHLETschen Apparat mit Äther oder besser mit Benzol extrahiert, bis die Flüssigkeit ganz farblos herabfließt. Man destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, nimmt die zurückbleibende schmutziggelbe, harzige Krystallmasse in warmem Alkohol auf, entfärbt die Lösung mit Tierkohle und läßt sie einige Zeit stehen. Es bildet sich dann ein gallertartiger Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung etwas eingeengt, und nach einigen Tagen scheidet sich das Wogonin in gelben Nadeln aus. Es wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus ca. 80proz. Alkohol noch weiter gereinigt.

SHIBATA, IWATA und NAKAMURA (127) erhalten durch Extraktion von 500 g lufttrockener Droge mit Äther bei der Aufarbeitung 2,6 g reines Wogonin, d. h. ca. 0,5 % des Ausgangsmaterials.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 9. In verdünnter Alkalilauge färben sich Wogoninkrystalle zuerst braun, dann grünlichblau und gehen schließlich mit gelbgrüner Farbe in Lösung. 20proz. Natronlauge spaltet in Acetophenon und Benzoesäure. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle beim Betupfen gelbrot und löst sie dann mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Im Gegensatz zu Baicalein und Scutellarein erleidet das Wogonin durch Barytwasser, Natriumamalgam und Kobaltpentamminchlorid keine Veränderung. Durch Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wird es entmethyliert: 5, 7, 8-Trioxyflavon, aus verdünnter Essigsäure gelbe Nadeln vom F. 227—228°. Acetylwogonin, farblose Nadeln vom F. 152—153°. Monomethylwogonin, feine gelbe Nadeln. F. 181—182°. Dimethylwogonin, farblose lange Nadeln. F. 167—168° (127, 54, 55).

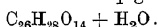
Im Herbst läßt sich Wogonin in der Rinde und in den Holzteilen der Wurzel mikrochemisch nachweisen, indem man die Schnitte durch Auskochen mit Wasser vom Baicalinsalz befreit und unter einem Deckglas in einen Tropfen Alkohol einlegt. Es krystallisiert dann in den Parenchymzellen in größeren gelben Nadelbüscheln aus.

Eigenschaften. Reingelbe, glänzende, lange Nadeln, die bei längerem Stehen an der Luft oder im Exsiccator unter teilweisem Verlust von Krystallwasser ihren Glanz verlieren. Nach dreistündigem Trocknen im Vakuum bei 118° krystallwasserfrei. F. 199—200° (SHIBATA, IWATA, NAKAMURA), 201° (HATTORI). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem. Leicht löslich in warmem Äthyl- und Methylalkohol, löslich in Äther, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 9.

10. Apiin.

Glucosid des Apigenins.

$C_{26}H_{28}O_{14} + H_2O$.

5, 7, 4'-Trioxyflavon-7-apioseglucosid.

Darstellung. Man kocht Petersilienkraut mit Wasser aus, trocknet die erhaltene grüne Gallerte und extrahiert sie mit Alkohol. Die heiße alkoholische Lösung wird in kaltes Wasser gegossen und der koagulierte Niederschlag in derselben Weise noch so oft in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt, bis er heller geworden ist und das Wasser farblos abfließt. Schließlich löst man ihn wieder in heißem Alkohol auf, filtriert, engt das Filtrat ein und läßt unter beständigem Umrühren erkalten. Der ausgeschiedene, weiße Krystallbrei wird sofort aufs Filter gebracht und zur Entfernung der Gallerte mit heißem Wasser ausgewaschen. Die im Filtrat sich ausscheidende Gallerte behandelt man wieder auf dieselbe Art. Die Ausbeute an Apiin beträgt im August etwa 0,1—0,2 % des Krautes.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 10. Die tiefgelbe Farbe der sodaalkalischen und der ammoniakalischen Lösung geht auf Zusatz von Natronlauge in ein helles Gelb über. Die wäßrige Lösung wird durch Ferrosulfat blutrot gefärbt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam färbt sich die alkalische, bräunlichgefärbte Lösung beim Sättigen mit Salzsäure violettrot (10). Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, gibt Apiin eine gelblich orange Färbung. Chromsäuremischung oxydiert schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlendioxyd und Ameisensäure. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit 0,5—1proz. Schwefelsäure wird Apiose abgespalten, und es entsteht das Zwischenglucosid d-Glucoseapigenin; 14proz. Salzsäure führt in der Hitze zu Apigenin und 2 Mol. Zucker, während heiße konzentrierte Natronlauge bis zu p-Oxyacetophenon, Kohlendioxyd und Apioseglucosephloroglucin abbaut. Dagegen wirken Emulsin, Hefe oder Hefeauszug auf Apiin nicht ein.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Weiße Nadeln. F. 228°. Enthält lufttrocken 1 Mol. Wasser, das bei 120° entweicht. In kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, in heißem Wasser leicht löslich, in heißem Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich.

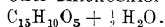
Apiin scheidet sich aus heißer Lösung beim Abkühlen immer als Gallerte ab. Die gelbe wäßrige Lösung besitzt antiseptische Eigenschaften.

In alkalischer Lösung ist Apiin stark linksdrehend; seine 6proz. alkalische Lösung (1 Mol. Apiin auf 1 Mol. NaOH) zeigt bei 28° für Auerlicht eine spezifische Drehung von —130°.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 10.

11. Apigenin.

Identisch mit dem Dahliengelb oder Anthochlor der gelben Dahlien (120, 67, 71).

$C_{15}H_{10}O_5 + \frac{1}{2} H_2O$.

5, 7, 4'-Trioxyflavon.

Darstellung. 10 g Apiin werden unter langsamem Hinzufügen von Salzsäure (d = 1,19) mit 1 l Wasser gekocht bis zur klaren Lösung; schließlich setzt man noch so viel Salzsäure

hinzu, bis ihre Gesamtmenge 216 g beträgt. Schon nach einigen Minuten beginnt dann die Abscheidung von gelben Flocken, ihre Menge nimmt rasch zu. Nach kurzem Erhitzen — bis zu etwa 3 Stunden ist ohne Nachteil — filtriert man das Apigenin ab und löst es in Alkohol auf. Die Lösung wird zur Klärung mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung vermischt und filtriert, das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und bis zur Krystallisation eingedampft. VON KOSTANECKI empfiehlt zur weiteren Reinigung zweistündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) und zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol. Siehe auch (120).

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 904, Nr. 11. Apigenin wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in fast farblosen Flocken wieder ausgefällt. Ferrosulfat färbt die alkoholische Lösung braunrot. Behandlung in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam bei gelinder Wärme gibt eine schmutzig orangerote Lösung, aus der sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein tiefroter Farbstoff abscheidet. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, gibt Apigenin Orangerotfärbung. Beim Kochen mit 50proz. Kalilauge entstehen Phloroglucin und p-Oxyacetophenon. Einwirkung von Essigsäureanhydrid führt zum Triacetylapigenin, das aus Alkohol in weißen, zu Rosetten vereinigten Nadeln krystallisiert. F. 181—182°.

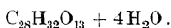
Mikrochemische Krystallisation von Apigenin (Dahliengelb) siehe G. KLEIN (69). Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Aus Alkohol hellgelbe, kugelförmige Aggregate oder Blättchen. F. 347—348°. Sublimiert im Hochvakuum unzersetzt (bei 190—200°) und krystallisiert in schwach gelbgefärbten Stäbchen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas löslich in Wasser, hingegen in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, vollkommen unlöslich. Der umkrystallisierte Farbstoff enthält $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, der sublimierte ist krystallwasserfrei.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 11.

12. Acaciin (48).

Glucosid des Acacetins.

$C_{28}H_{32}O_{13} + 4H_2O$.

5, 7-Dioxy-4′-methoxyflavon-7-dirhamnosid.

Darstellung (48). Die im Sommer gesammelten, an der Sonne scharf getrockneten Blätter von Robinia pseudacacia L. werden mit der zehnfachen Wassermenge während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Aus dem heiß kolierten Auszug scheiden sich beim Stehen über Nacht beträchtliche Mengen von schmutziggrünen, gallertartigen Klumpen ab. Sie werden abgesaugt und stellen nach dem Trocknen bei 100° eine grünstichig schwarze, zerbrechliche Masse dar. Ausbeute: 245 g aus 18,3 kg Blättern, d. h. 1,3%. Zur Reinigung werden kleine Mengen dieser Rohsubstanz (höchstens 2 g) mit möglichst wenig siedendem 85—90proz. Alkohol extrahiert, die Lösung wird rasch filtriert, in 10—15 Teile kalten Wassers gegossen und, sobald sich die erste Andeutung von Gallertbildung zeigt, mit 30—50 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Nach einigen Minuten, öfters erst nach einer Stunde, trennen sich die beiden Schichten, das Glucosid scheidet sich in der oberen Schicht ab, während das Chloroform vom Chlorophyll grün gefärbt wird. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man das Glucosid ab, löst es nach dem Trocknen wieder in Alkohol auf und gießt die Lösung in kaltes Wasser. Diese Behandlung wiederholt man noch so oft (5—6mal), bis sich das Glucosid krystallisiert ausscheidet. Es wird dann durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser noch weiter gereinigt.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 12. Bariumhydroxyd gibt keinen Niederschlag. Derivate siehe (48).

Eigenschaften. Aus heißem Wasser krystallisiert Acaciin in Form von farblosen, feinen Nadeln, die vier Moleküle Krystallwasser enthalten. Sie werden bei 135° wasserfrei und sintern von 250° an zusammen. F. 260° unter Zersetzung. In indifferenten Lösungsmitteln ist Acaciin mit Ausnahme von

Wasser und Alkohol schwer löslich. Seine Lichtabsorption weicht von der des Acacetins kaum ab.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 12.

13. Acacetin.

$C_{16}H_{12}O_5$.

5, 7-Dioxy-4'-methoxyflavon.

Darstellung. Basisches Bleiacetat fällt aus dem siedenden wäßrigen Auszug der Blätter von Robinia pseudacacia einen hellgelben Niederschlag aus, der durch verdünnte Schwefelsäure in der Hitze zersetzt wird. Man filtriert vom Bleisulfat ab, nimmt das Acacetin in Äther auf und reinigt es durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Ausbeute an Rohprodukt = 0,14 %.

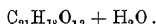
Hattori (48) gewinnt Acacetin aus dem Acaciin durch dreistündiges Erhitzen mit 100 Teilen 2proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler. Das Acacetin scheidet sich aus der klaren Lösung beim Stehen über Nacht als weiße filzige Masse von kleinen Nadeln aus. Es wird abgesaugt, zur vollkommenen Entfernung der Schwefelsäure mit warmem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus 90proz. Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 13. Siehe auch (10).

Eigenschaften. Aus Alkohol blaßgelbe, fast farblose Nadeln. F. 258—259° (Shizuo Hattori), 261° (Robinson, Venkataraman). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Methylalkohol, ziemlich löslich in warmem Nitrobenzol, sehr leicht löslich in Aceton, wenig löslich in Essigester und Eisessig, kaum löslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Ligroin.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 13.

14. Scutellarin.

$C_{21}H_{18}O_{12} + H_2O$.

5, 6, 7, 4'-Tetraoxyflavon-glucuronsäure (23, 24, 126, 127, 109, 167).

Darstellung. Durch Extraktion der Blätter von Scutellaria altissima mit siedendem Methylalkohol oder Wasser werden gelbe bis braune Nadeln von rohem Scutellarin erhalten. Man krystallisiert sie aus viel Alkohol um. Ausbeute 0,6—1%.

K. Shibata, S. Iwata und M. Nakamura (127) gehen zur Gewinnung von Scutellarin von Scutellaria indica L. aus, die in der Umgebung von Tokio häufig vorkommt. In Anlehnung an die Darstellungsweise von G. Goldschmiedt extrahieren sie das frische blühende Kraut, im ganzen 2,1 kg, wiederholt mit siedendem Wasser, dampfen die vereinigten Auszüge auf das halbe Volumen ein und versetzen sie mit so viel Salzsäure, daß die Flüssigkeit 1 % davon enthält. Nach einiger Zeit wird der gebildete gelblichgraue Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet und mit je 10 Teilen Alkohol mehrmals ausgekocht, bis fast nichts mehr in Lösung geht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols behandeln sie den erhaltenen Rückstand in einem Clausnitzerschen Extraktionsapparat mit Methylalkohol und krystallisieren die sich allmählich abscheidende hellstrohgelbe krystallinische Substanz (18 g) zur weiteren Reinigung aus Methylalkohol um.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 14. Scutellarin wird aus seiner alkalischen oder ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Säuren wieder ausgefällt. Alkoholische Kali- oder Natronlauge, Barytwasser und Alkaliacetate erzeugen in seiner alkoholischen Lösung rotgelbe, an der Luft oder auf Zusatz eines Oxydationsmittels spinatgrün werdende Niederschläge. Bei der Alkalispaltung mit siedender 25proz. wäßriger Kalilauge treten p-Oxyacetophenon und p-Oxybenzoesäure als Zersetzungsprodukte auf. Scutellarin verhält sich positiv gegen die Naphthoresorcinprobe für Glucuronsäure. Kochen mit 30- bis 40proz. Schwefelsäure führt zum Scutellarein.

Mikrochemisch läßt sich Scutellarin nachweisen, indem seine Krystalle beim Befeuchten mit Barytwasser eine rostrote Färbung annehmen. Beim Liegen an der Luft färben sie sich nach kurzer Zeit grün, in Berührung mit Br-, Cl- oder Jodwasser oder H_2O_2 sofort. Durch Jodkaliumjodidlösung werden sie anfangs orangerot, dann grün und schließlich violett gefärbt (Baicalinkrystalle analog blau). Phytochemische Beobachtungen über das

Scutellarin und sein mikrochemischer Nachweis siehe H. MOLISCH (89, 90). Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Aus Alkohol hellgelbe Nädelchen, die beim Erhitzen dunkel werden, über 310° aber noch nicht geschmolzen sind. Verliert sein Krystallwasser erst oberhalb 110°. In Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, in heißem Eisessig, siedendem Methyl- und Äthylalkohol löslich.

$[\alpha]_D^{18} = -140°$ (in wäßrigem Pyridin)[1].

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 14.

15. Scutellarein.

$C_{15}H_{10}O_6$.

5, 6, 7, 4'-Tetraoxyflavon (23, 24, 126, 127, 109, 167).

Darstellung. Je 5 g Scutellarin werden mit 100 g Wasser verrieben; dann gießt man unter kräftigem Rühren so lange konzentrierte Schwefelsäure hinzu, bis die suspendierte Substanz gelöst ist, und gießt das Ganze rasch in 0,5 l kaltes Wasser.

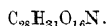
Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 15. Auch in Boraxlösung mit gelber Farbe leicht löslich. Alkoholische Scutellareinlösung gibt mit Natriumamalgam einen dunkelgrünen Niederschlag, mit Barytwasser eine smaragdgrüne Färbung; die Krystalle werden beim Befeuchten mit Barytwasser rot, dann viel schneller grün als die Scutellarinkrystalle. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, gibt Scutellarein eine schöne orange Färbung (127). Purpureosalz (Chloropentamminkobaltichlorid) färbt eine wäßrig-alkoholische Scutellareinlösung nach einigen Minuten gelbbraun und fällt bald darauf einen voluminösen, dunkeln, grünbraunen Niederschlag aus (127).

Eigenschaften. Aus Methylalkohol gelbe Blättchen (23), aus Amylalkohol gelbe Nadeln, bei 330° Braunfärbung, bei 350° noch keine klare Schmelze trotz starken Sinterns (167). In siedendem Methyl- und Äthylalkohol leichter löslich als Scutellarin, in anderen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig, auch in der Hitze schwer löslich, ebenso in Wasser fast unlöslich.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 15.

16. Lotusin.

Nitrilglucosid des Lotoflavins.

$C_{28}H_{31}O_{16}N$.

5, 7, 2', 4'-Tetraoxyflavon-7-maltosecyanhydrin.

Darstellung. Die getrocknete Pflanze (Lotus arabicus L.) wird mit Methylalkohol extrahiert, die Lösung eingedampft, mit Wasser von Chlorophyll und Harz befreit und zur Entfernung von Gerbstoffen mit Bleiacetat behandelt. Dann dampft man die wäßrige gelbe Lösung auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke ein und erhält so bei längerem Stehen gelbe Nadeln, die durch Abpressen auf porösem Ton von den nicht krystallisierenden Anteilen getrennt werden. 1 kg getrocknete Blätter liefert ca. 25 g Lotusin, das man aus Alkohol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 16. Lotusin zerfällt auch bei der Einwirkung von Lotase, einem hydrolytischen Ferment, in Maltose, Blausäure und Lotoflavin; die Maltose wird sofort weiter gespalten in Glucose. Beim Eintragen in 20proz. alkoholische Kalilauge löst sich Lotusin unter Ammoniakentwicklung auf, und es bildet sich das gelbe Kaliumsalz der Lotusinsäure ($C_{28}H_{32}O_{18}$), einer einbasischen Säure, die durch Verseifung der Cyangruppe

---

[1] Nach den bei G. GOLDSCHMIEDT u. E. ZERNER: Monatshefte f. Chemie 31, 448 (1910). angegebenen Daten zu schließen, handelt es sich bei der dort zitierten spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{18} = -14{,}0°$ offenbar um einen Druckfehler.

des Lotusins entsteht. Verdünnte Säuren spalten sie in Lotoflavin, d-Glucose und Glucoheptonsäure.

Eigenschaften. Aus heißem Alkohol hellgelbe Nadeln von bitterem Geschmack.

17. Lotoflavin.

$C_{15}H_{10}O_6$.

5, 7, 2′, 4′-Tetraoxyflavon.

Darstellung. Man geht zweckmäßig von den nicht krystallisierenden Anteilen von der Darstellung des Glucosides aus, erwärmt diese mit Salzsäure und filtriert rasch von dem sich abscheidenden Harz ab. Aus dem Filtrate krystallisieren dann sofort die gelben Nadeln des Lotoflavins aus. Man krystallisiert sie aus siedendem Eisessig um.

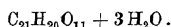
Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 17. Bariumsalze fällen aus der alkoholischen Lösung orangerote Niederschläge aus. Zweistündiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad führt zum Tetraacetylderivat, farblosen Nadeln vom F. 176—178°.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Glänzende, gelbe Nadeln, aus Alkohol hellgelbe Platten. Färbt sich von 270° an dunkel, bei ca. 300° schwarz. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig.

18. Galuteolin.

Glucosid des Luteolins.

$C_{21}H_{20}O_{11} + 3\,H_2O$.

5, 7, 3′, 4′-Tetraoxyflavon-glucosid.

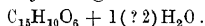
Darstellung. Die Samen von Galega officinalis werden mit 60proz. Alkohol extrahiert. Der Auszug wird konzentriert, mit Sand zu einer steifen Paste angerührt und wiederholt mit kaltem Wasser extrahiert. Man behandelt dann die wäßrige Lösung mit Bleiacetat, trocknet den erhaltenen Niederschlag, mahlt ihn und zieht ihn öfters mit siedender verdünnter Essigsäure aus, in der er sich fast ganz löst. Nach Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff scheidet sich das Galuteolin aus dem eingeengten Filtrat als gelbe, feste Substanz aus. Es wird aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 18. Beim Erhitzen von Galuteolin im Hochvakuum sublimiert Luteolin, und es hinterbleibt ein teeriger Rückstand von zersetztem Zucker.

Eigenschaften. Galuteolin krystallisiert aus heißem verdünntem Alkohol in Aggregaten gelber Nadeln, die bei 120—130° $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser verlieren; der Rest wird erst bei 160° oder im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 130° abgegeben. F. 280° (Zersetzung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter löslich in heißem verdünntem Alkohol.

19. Luteolin.

Syn. Digitoflavon.

$C_{15}H_{10}O_6 + 1\,(?\,2)\,H_2O$.

5, 7, 3′, 4′-Tetraoxyflavon.

Darstellung. Man kocht 300 g trockenen Wauextrakt einige Stunden mit 3 l Wasser unter Zusatz von 100 g konzentrierter Salzsäure, koliert von dem sich abscheidenden schwarzen Harz ab und läßt das Filtrat 12 Stunden stehen. Es fällt braunes, unreines Luteolin aus, das man abfiltriert, auswäscht und in feuchtem Zustande mit Äther aufnimmt. Die Ätheremulsion wird vermittels Filtration durch Leinwand geklärt, worauf man der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Alkalilauge das Luteolin entzieht. Es wird durch Ansäuern ausgefällt, gewaschen, auf Ton getrocknet und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 19. Beim Verdunsten von ammoniakalischer Luteolinlösung bleibt freies Luteolin zurück. Natriumamalgam färbt

die alkoholische Lösung beim Ansäuern purpurrot. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, erhält man eine rötlichorange Färbung. Salpetersäure oxydiert den Farbstoff leicht zu Oxalsäure, mit Chloropentamminkobaltichlorid zeigt Luteolin eine frappierende Oxydationserscheinung (127). Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge gibt Phloroglucin und Acetobrenzcatechin (3, 4-Dioxyacetophenon). Das Tetraacetat krystallisiert aus Alkohol in weißen, wenig löslichen Nadeln vom F. 222—224°.

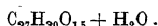
Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Kleine, gelbe, seidenglänzende, konzentrisch gelagerte Nadeln, die 1 (? 2) Mol. Krystallwasser enthalten. Von 150° an krystallwasserfrei. F. 328—329,5°; 329—330° (OESTERLE, KUENY). Sublimiert im Hochvakuum unzersetzt, Farbe des Sublimats schwach gelbweiß. Geruchlos, schmeckt schwach bitter und herb. In kaltem Wasser sehr schwer löslich (1 : 14000), in heißem Wasser schwer löslich (1 : 5000), ebenso in Äther (1 : 625), leichter löslich in Alkohol (1 : 37).

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 19.

20. Oxyapiinmethyläther.

Glucosid des Diosmetins.

$C_{27}H_{30}O_{15} + H_2O$.

5, 7, 3'-Trioxy-4'-methoxyflavon-7-apioseglucosid.

Die Substanz wurde nicht isoliert, sondern nur durch ihre Spaltungsprodukte nachgewiesen (Petersilie).

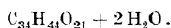
Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 20.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Gibt bei 100—120° 1 Mol. Krystallwasser ab. Die wäßrigen und die alkoholischen Lösungen gelatinieren leicht.

21. Diosmin.

Glucosid des Diosmetins.

$C_{34}H_{44}O_{21} + 2 H_2O$.

5, 7, 3'-Trioxy-4'-methoxyflavon-rhamnoglucosid.

Darstellung (101). Man läßt das Pflanzenmaterial, z. B. Buccoblätter (Barosma-[Diosma-] Arten), bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren mit 2 proz. wäßriger Natronlauge stehen; nach 2—3 Tagen zieht man die Lauge ab, preßt das Extraktionsgut aus und übergießt es nochmals mit 2 proz. Natronlauge. Bei einer dritten Extraktion erhält man eine in der Regel nur noch schwach gefärbte Lösung. Aus den vereinigten alkalischen Auszügen fällt Salzsäure einen flockigen, oft schleimigen oder gallertartigen Niederschlag aus, dessen Farbe von den verschiedenen Drogen abhängig ist. Er wird durch Dekantieren ausgewaschen und hierauf wieder in verdünnter Natronlauge gelöst. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die durch Dekantieren geklärte Lösung entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, der gründlich ausgewaschen wird. Auflösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Kohlendioxyd werden nun so oft wiederholt, bis der anfangs ziemlich dunkelgefärbte Niederschlag keine wesentliche Farbveränderung mehr erfährt und das Waschwasser nur noch schwach gefärbt ist. Meistens ist eine 10—15 malige, in einigen Fällen sogar eine 20 malige Wiederholung des Verfahrens nötig. Durch Auskochen mit Alkohol, Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, mehrmaliges Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure oder Kohlendioxyd wird der Körper weiter gereinigt. Seine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verunmöglicht die Reinigung durch Umkrystallisieren. Als Kriterium der Reinheit dient sein mikroskopisches Bild, das wohlausgebildete Sphärokrystalle zeigen muß.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 906, Nr. 21. Die hydrolytische Spaltung erfolgt beim Erhitzen mit 5 proz. alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure unter Druck.

Eigenschaften. Gelblichgraue bis hellgelbe Sphärokrystalle. F. 278—280°. Unlöslich oder nur ganz wenig löslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, in Pyridin, Chinolin und heißer Chloralhydratlösung (3 + 1) wenig löslich. Löst sich in siedendem Phthalsäure-äthylester.

22. Diosmetin.

$C_{16}H_{12}O_6$.

5, 7, 3'-Trioxy-4'-methoxyflavon (101). Vgl. auch (150, 148).

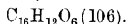
Darstellung. a) (101) Aus Diosmin. Die Spaltung des Diosmins erfolgt am besten durch vierstündiges Erhitzen mit 20 Teilen alkoholisch-wäßriger 5proz. Schwefelsäure (Wasser und Alkohol in gleichen Teilen) im Autoklaven bei einem Druck von 6—8 Atmosphären und einer Innentemperatur von 130—140°. Der Inhalt des Druckgefäßes wird heiß filtriert, wobei der nicht gespaltene Anteil auf dem Filter zurückbleibt und mit heißem Alkohol nachgewaschen wird. Durch Zusatz von viel Wasser zum Filtrat scheidet man das Aglucon als gelbbraun gefärbten, flockigen Niederschlag aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es über das Acetat gereinigt. Die Acetylierung erfolgt durch kurzes Erhitzen des scharf getrockneten Rohproduktes mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Die Lösung des Acetats in Chloroform oder Benzol versetzt man vorsichtig mit Petroläther, wodurch ein großer Teil der Verunreinigungen entfernt wird. Durch Krystallisation aus Alkohol, Essigester oder Aceton erhält man das Acetat in weißen, etwas gelbstichigen Nadeln vom F. 194°. Verseifung mit Alkali führt wieder zum Diosmetin, das sich beim Ansäuern der tiefgelb gefärbten alkalischen Verseifungsflüssigkeit in Form einer gelbweißen Gallerte ausscheidet, die zu einer hornigen Masse zusammentrocknet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und vorsichtiges Ausfällen der letzten Verunreinigungen mit Petroläther wird das Diosmetin schließlich rein erhalten.

b) Aus Oxyapiinmethyläther. Man erhitzt einen Teil Apiin, das Oxyapiinmethyläther enthält, während 3 Stunden mit 100 Teilen Salzsäure (d = 1,04) auf dem Wasserbad, filtriert vom ausgeschiedenen Niederschlag ab und löst ihn nach dem Auswaschen durch halbstündiges Kochen in 500 cm³ Alkohol auf. Aus dem Filtrat werden mit alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen ausgefällt. Das Diosmetin scheidet sich als krystallinisches Pulver ab und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol noch weiter gereinigt. Das in Alkohol leichter lösliche Apigenin bleibt dabei in den Mutterlaugen.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 908, Nr. 22. Alkalische Diosmetinlösung wird auf Zusatz von stärkerer Lauge gefällt; auch bei längerem Einleiten von Kohlendioxyd entsteht eine Fällung. Heiße konzentrierte Kalilauge spaltet Diosmetin bei längerer Einwirkung in Aceto-isovanillon, Isovanillinsäure und Phloroglucin. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird unter Abspaltung von Methyljodid Luteolin gebildet.

Eigenschaften. Aus absolutem Alkohol blaßgelbe Nadeln, aus Alkohol-Essigester gelbe Nadeln, die bei 248° sintern (83). F. 250° (VONGERICHTEN), 253—254° (LOVECY, ROBINSON, SUGASAWA), 253—255° (OESTERLE, WANDER). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Schwacher Beizenfarbstoff.

23. Chrysoeriol (162).

$C_{16}H_{12}O_6$ (106).

5, 7, 4'-Trioxy-3'-methoxyflavon (99).

Darstellung. O. A. OESTERLE (99) benutzt als Ausgangsmaterial das durch Ausziehen der Droge („Yerba Santa“, Blätter der kalifornischen Hydrophyllacee Eriodictyon glutinosum BENTH. (= E. californicum [HOOKER et ARNOTT] GREENE) mit Alkohol gewonnene, mit Wasserdampf behandelte Extrakt sowie die harzartigen Produkte, welche aus den beim Umkrystallisieren des Homo-eriodictyol-natriums sich ergebenden Laugen durch Säuren ausgeschieden werden. Die im Destillationskolben zurückbleibende Harzmasse wird durch Behandlung mit Petroläther von fettartigen Sustbanzen befreit, zur Reinigung in Portionen von 100 g in einer Mischung von 80 cm³ konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und 200 cm³ Wasser gelöst und die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt. Nach längerem Stehen scheidet sich, in nicht sehr reichlicher Menge, ein Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Ammoniumcarbonatlösung und Wasser gewaschen

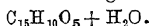
wird. Nach dem Trocknen löst man ihn in Sodalösung auf, filtriert von dem Ungelösten ab und erhält beim Ansäuern gelbbraune, gallertartige Flocken von Chrysoeriol. Durch wiederholte Behandlung mit heißem Alkohol werden die leicht löslichen Begleitsubstanzen entfernt, und die geringe Menge der zurückbleibenden gelbbraunen Substanz wird zur weiteren Reinigung acetyliert. Die Reindarstellung des Acetates gestaltet sich sehr einfach, da kaltes Benzol die Verunreinigungen fast ganz entfernt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroformalkohol bildet es kleine, schwach gelblichgefärbte Nadeln vom F. 215°. Man gewinnt daraus die freie Verbindung durch Verseifen mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung.

Nachweis. Siehe Tabelle 1, S. 908, Nr. 23. Die alkoholische, mit Natriumamalgam behandelte Lösung nimmt beim Ansäuern eine violette Färbung an, die bei längerer und energischer Einwirkung von Natriumamalgam über Grün in Kirschrot übergeht. Durch mehrstündiges Kochen des Acetylderivates mit verdünntem Alkohol wird sein Schmelzpunkt erniedrigt und unscharf. Die Verseifung und Entalkylierung des Triacetylchrysoeriols erfordert im Gegensatz zu dem isomeren Triacetyldiosmetin, das schon durch einstündige Einwirkung von Jodwasserstoffsäure verseift und entalkyliert wird, neunstündiges Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Volumina Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) und Eisessig.

Eigenschaften. Feine, citronengelbe Nadeln aus verdünntem Pyridin, goldgelbe Blättchen aus Alkohol. F. 324—325° (unter Zersetzung) (Oesterle, Kueny). F. oberhalb 337° (Tutin, Clewer). Sehr leicht löslich in heißem Pyridin, schwer löslich in Alkohol und Essigester, in den meisten übrigen Lösungsmitteln unlöslich.

C. 3-Oxyflavone (Flavonole).

1. Galangin.

$C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$.

3, 5, 7-Trioxyflavon.

Darstellung. Siehe Kämpferid. Bei der Reinigung des Kämpferids durch Umkrystallisieren aus 75proz. Alkohol bleibt das leichter lösliche Galangin in der Mutterlauge. Es scheidet sich beim Eindampfen ab und wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 24. Die gelbgefärbte Lösung in rauchender Schwefelsäure zeigt im Gegensatz zum Kämpferid keine Fluorescenz. Beim Kochen mit Salpetersäure (d = 1,18) wird Galangin in Benzoesäure und Oxalsäure übergeführt, und mit Brom gibt es Dibromgalangin, gelbe Nadeln.

Eigenschaften. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in hellgelben, schmalen, sechsseitigen Tafeln, bei langsamer Abscheidung in flachen Säulen, die ein halbes Molekül Krystallalkohol enthalten und an der Luft bald verwittern. Aus 60—80proz. Alkohol wird es in gelblichweißen Nadeln erhalten, aus Benzol in dünnen Schuppen, $C_{15}H_{10}O_5 + {}^1/_2 C_6H_6$, die bei 100° ihr Krystallbenzol verlieren. F. 214—215° (Heap, Robinson), 217—218° (v. Kostanecki, Lampe, Tambor), 219—221° (Testoni). Sublimiert teilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol. In kaltem Alkohol wenig löslich, aber bedeutend leichter als Kämpferid, leicht löslich in Äther.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 24.

2. Galanginmonomethyläther.

$C_{16}H_{12}O_5$.

5, 7-Dioxy-3-methoxyflavon.

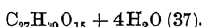
Darstellung. Siehe Kämpferid. Galanginmonomethyläther krystallisiert mit dem Kämpferid zusammen aus dem zum Umlösen benutzten Alkohol.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 25. Aus der Lösung in Natronlauge fällt sofort das schwer lösliche Natriumsalz in feinen, gelben Nadeln aus. Jodwasserstoffsäure reduziert den Galanginmonomethyläther zu Galangin. Bei der Oxydation entstehen Benzoesäure und Oxalsäure und beim Durchsaugen von Luft durch die alkalische Lösung Benzoesäure und Phloroglucin. Dreistündiges Erhitzen mit Acetanhydrid führt zum Diacetylderivat, gelben Nadeln oder gelblichweißen Blättchen aus Alkohol (F. 175—176°), die unter Addition von Brom in das Dibromid des Diacetats übergehen (aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 202°).

Eigenschaften. Aus Äthylalkohol gelbe Blättchen, aus Methylalkohol hellgelbe, quadratische Tafeln. F. 299°. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Essigsäureäthylester.

3. Datiscin.

Glucosid des Datiscetins.

$C_{27}H_{30}O_{15} + 4H_2O$ (37).

3, 5, 7, 2'-Tetraoxyflavon-glucosid.

Darstellung. Die getrockneten Wurzeln von Datisca cannabina L. werden zerkleinert und mit verdünntem Alkohol extrahiert. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich eine dunkle, harzige Masse aus, die man zur Entfernung des Datiscins mit siedendem Wasser behandelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels fällt es teilweise krystallisiert und mehr oder weniger gefärbt aus. Es wird zur Reinigung in wäßriger Lösung mit kleinen Mengen Bleiacetat behandelt, wodurch die Verunreinigungen zuerst ausgefällt werden. Man filtriert von dem gebildeten gelben Niederschlag ab, engt das Filtrat ein und erhält so reineres Datiscin. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis das Glucosid fast farblos geworden ist.

C. CHARAUX (37) erhält aus 100 g getrockneten Wurzeln 10,5 g, aus 100 g getrockneten Blättern 6 g rohes Datiscin.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 26. Löst sich auch in den alkalischen Erden mit tiefgelber Farbe. Verdünnte Säuren fällen es aus alkalischer, ammoniakalischer und erdalkalischer Lösung wieder aus. Mit Hefe vergärt das Datiscin nicht. Die fermentative Spaltung mittels Rhamnussamens liefert Rutinose.

Eigenschaften. Seidenartige, zu Gruppen vereinigte Nadeln, aus Wasser glänzende Blättchen. F. 192—193°. Verliert bei vorsichtigem Trocknen bei 130° einen Teil seines Krystallwassers. Schmeckt sehr bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, äußerst leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in Äther.

$[\alpha]_D^{20} = -48{,}59°$ (in Alkohol, p = 0,1852).

4. Datiscetin.

$C_{15}H_{10}O_6$.

3, 5, 7, 2'-Tetraoxyflavon (82, 63).

Darstellung. Erhitzen des Glucosides Datiscin mit verdünnter Schwefelsäure (5 proz.) bewirkt Spaltung und Abscheidung von Datiscetin in Form feiner Nädelchen. Diese werden ausgewaschen, zuerst aus Eisessig und dann so oft aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis im ZEISELschen Apparat kein Methyljodid mehr entsteht.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 27. Verdünnte Salpetersäure führt es in m-Nitrosalicylsäure, konzentrierte Salpetersäure in Pikrinsäure über.

Eigenschaften. Aus verdünntem Alkohol hellgelbe Nadeln. F. 268—269° (KORCZYNSKI, MARCHLEWSKI, LÉSKIEWICZ), 272—273° (CHARAUX), 276° (KALFF, ROBINSON). Läßt sich zum Teil unzersetzt sublimieren. Leicht löslich in Alkohol, äußerst leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser.

G. BARGELLINI und E. PERATONER (26) vertreten die Ansicht, daß sich die Widersprüche, die sich in der Literatur über das Datiscetin vorfinden, offenbar daraus erklären, daß unter diesem Namen zwei verschiedene Verbindungen beschrieben werden, die sich

als Glucoside in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze vorfinden. Die Verbindung vom F. 237° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI) scheint ein Dimethyläther eines Tetraoxyxanthons zu sein.

5. Kämpferolglucosid der Hortensienblüten (3).

Glucosid des Kämpferols.

3, 5, 7, 4'-Tetraoxyflavon-glucosid.

Darstellung. Man extrahiert die lufttrockenen Blütenstände der Garten-Hortensie 2—3 mal mit heißem Alkohol und dampft den Auszug bis zu einem dicken, dunklen Sirup ein (Ausbeute 10 %). Dieser wird dann wiederholt mit kaltem Wasser umgerührt und von der grünschwarzen, klebrigen Substanz abgetrennt. Zur Verarbeitung der wasserlöslichen Bestandteile versetzt man die Lösung mit überschüssiger Bleizuckerlösung, filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag ab und fällt aus dem Filtrat durch Hinzufügen von Bleiessig das Kämpferolglucosid als amorphen Niederschlag aus. Dieser wird abgenutscht, in Wasser suspendiert und mit Hilfe von Schwefelsäure und hiernach von Schwefelwasserstoff entbleit. Beim Konzentrieren des Filtrates bleibt das Glucosid in dem nicht krystallisierenden Sirup zurück. Es wurde nicht in freier Form isoliert, sondern nur durch seine Spaltprodukte nachgewiesen. Aus 2100 g Extrakt wurden 0,8 g Kämpferol erhalten.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 28.

Eigenschaften. In Alkohol und in Wasser löslich.

6. Kämpferolrhamnosid der australischen Akazien (103).

Glucosid des Kämpferols.

3, 5, 7, 4'-Tetraoxyflavon-rhamnosid.

Darstellung. Die frischen Blüten von Acacia discolor, A. linifolia, A. decurrens var. mollis oder A. longifolia werden zur Zerstörung der Enzyme in kleinen Mengen in siedendes Wasser eingetragen und so lange erhitzt, bis die Hauptmenge des wasserlöslichen Farbstoffes in Lösung gegangen ist. Man konzentriert dann die Lösung, filtriert sie und fällt durch Zusatz von Bleiacetat den Farbstoff und die Tannine aus. Das Glucosid selbst wurde nicht in freier Form isoliert, sondern nach Entfernung des Bleies durch Erhitzen mit Schwefelsäure in seine Komponenten gespalten. Die Ausbeute an Kämpferol beträgt 0,06—0,08 % der frischen Blüten, bei Acacia decurrens nur 0,006 %.

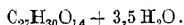
Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 29.

Eigenschaften. Gelber, in Wasser löslicher Farbstoff.

7. Kämpferitrin.

Syn. Indigogelb.

Glucosid des Kämpferols.

$C_{27}H_{30}O_{14} + 3,5\,H_2O$.

3, 5, 7, 4'-Tetraoxyflavon-3-rhamnosid (156).

Darstellung. Zur Gewinnung des Kämpferitrins werden die getrockneten Blätter von Indigofera arrecta während 6 Stunden mit der zehnfachen Gewichtsmenge siedenden Wassers behandelt. Man dampft den Extrakt zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in siedendem Alkohol auf, behandelt die eingeengte alkoholische Lösung mit Wasser und filtriert sie nach dem Konzentrieren. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Stehen Krystalle ab, die zuerst mit Chloroform, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute ca. 1,5 g aus 250 g trockenen Blättern.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 30. Alkalien färben die alkoholische Lösung schwach gelb.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen bei 190—192° weich werden und bei 201—203° schmelzen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°, wird aber wieder aufgenommen beim Stehen an feuchter Luft. In Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, in heißem Alkohol leicht löslich.

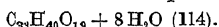
Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 30.

8. Multiflorin (79).
Glucosid des Kämpferols.
$C_{27}H_{30}O_{15}$.
3, 5, 7, 4'-Tetraoxyflavon-rhamnoglucosid (77).

Darstellung. Aus den Samen von Rosa multiflora, THUNB., die in Japan unter dem Namen „Eijitsu" als Laxans Verwendung finden. Ausbeute 0,6—0,8%.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 908, Nr. 31. Acetat des Multiflorins, $C_{27}H_{25}O_{15}$ $(COCH_3)_5$, gelbliche Nadeln vom F. 115—130° (77).

Eigenschaften. Amorph. F. unscharf 147—170°. Schmeckt bitter. Besitzt spezifisch abführende Wirkungen.

9. Robinin.
Glucosid des Kämpferols.
$C_{33}H_{40}O_{19} + 8\,H_2O$ (114).
3, 5, 7, 4'-Tetraoxyflavon-3-robinosid (156, 38).

Darstellung. a) Die getrockneten Blüten von Robinia pseudacacia werden 4 Stunden lang mit der zehnfachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols digeriert. Man preßt den Rückstand aus und behandelt ihn noch einmal in derselben Weise. Beim Erkalten scheidet sich aus dem grünlichgefärbten Extrakt ein Wachs aus. Man filtriert es ab, gießt das durch Eindampfen konzentrierte Filtrat in Wasser, äthert es aus und entfernt den Alkohol aus der wäßrigen Lösung durch Destillation. Die beim Stehen sich ausscheidenden Krystalle werden mehrmals mit einer Mischung von Chloroform und Alkohol gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. 190 g Blüten liefern 1,76 g rohes Robinin (0,82% Ausbeute).

b) C. E. SANDO (114) behandelt das lufttrockene, grob zerkleinerte Blütenmaterial zur vollkommenen Entfernung von Fetten und anderen ätherlöslichen Substanzen in einem großen SOXHLET-Apparat zuerst mit Äther und dann, zur Aufnahme des Farbstoffes, mit destilliertem 95proz. Alkohol. Der filtrierte alkoholische Auszug wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft und im Vakuum vom Alkohol noch vollkommen befreit. Hierauf versetzt man den sirupartigen Rückstand mit Wasser und schüttelt die Flüssigkeit (zur Entfernung von Verunreinigungen) wiederholt mit Äther aus. Beim Stehen über Nacht scheidet sich dann aus der wäßrigen Lösung halbkrystallinisches Robinin aus. Man saugt es ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert es aus Wasser, verdünntem Pyridin, verdünnter Essigsäure und schließlich wieder aus Wasser um.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 32. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Durch die Robinase, ein in den Akazienblüten enthaltenes Ferment, wird Robinin in 1 Mol. Kämpferol (Robigenin), 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktose gespalten. Bei Anwendung von Rhamnodiastase, einem Ferment aus den Samen von Rhamnus utilis (35, 31, 32), kann die Spaltung so ausgeführt werden, daß sie beim Kämpferol und der ursprünglich vorhandenen Triose, der Robinose, stehenbleibt (38).

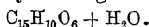
Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880. Vgl. J. KISSER (66).

Eigenschaften. Blaßgelbe Nadeln, die bei 190—192° zusammensintern. Kommt nach SANDO (114) in zwei Modifikationen vor, die sich gegenseitig ineinander überführen lassen. Aus heißem Wasser vierkantige Stäbchen mit 8 Mol. Krystallwasser, die an der Luft zunächst $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, bei langem Lagern 1 Mol. Krystallwasser verlieren. Der Rest wird bei 100—110° abgegeben. Wasserfrei (α-Robinin) F. 195° (SCHMIDT, WALIASCHKO, ZWENGER, DRONKE), 195—197° (SANDO), 196—197° (PERKIN). Aus 95proz. oder absolutem Alkohol vierkantige Stäbchen vom F. 249—250° (β-Robinin). Brechungsindices der beiden Krystallformen siehe (114). Wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser und leicht in heißem Alkohol. In Äther unlöslich.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 32.

10. Kämpferol.

Syn. Robigenin.

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$.

3, 5, 7, 4'-Tetraoxyflavon.

Darstellung. Der käufliche Extrakt der Blüten von Delphinium consolida wird in siedendem Wasser aufgelöst (100 g in 4,5 l) und nach Zugabe von 30 cm³ Schwefelsäure von dem ausgeschiedenen, schmierigen Niederschlage und einer ziemlich beträchtlichen Menge Calciumsulfat abfiltriert. Nach Zusatz von 100 cm³ Schwefelsäure erhitzt man die heiße Flüssigkeit noch eine Stunde lang zum Sieden und läßt sie über Nacht stehen. Es scheidet sich ein dunkler, harziger Niederschlag ab. Durch Behandlung mit heißem Alkohol entzieht man ihm das Kämpferol, konzentriert die alkoholische Lösung bis auf ein kleines Volumen, fällt durch Zusatz von Äther ein teeriges Produkt aus und wäscht mit Wasser, bis sich keine Verunreinigungen mehr ausscheiden. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende halb krystallinische Masse wird zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

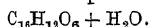
Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 33. Alkoholische Kämpferollösung gibt mit Eisenalaun Purpurfärbung, mit Kaliumacetat entsteht in der Hitze ein gelbes Kaliumsalz, das durch Wasser zersetzt wird. Reduktion durch nascierenden Wasserstoff in alkoholischer Lösung gibt zuerst Grünfärbung und führt dann zu einem roten anthocyanidartigen Farbstoff. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, erhält man ein etwas gelbstichiges Scharlachrot. Mit Brom entsteht in Eisessiglösung das hellgelbe Tribromkämpferol.

Histochemischer Nachweis nach G. Klein siehe S. 880.

Eigenschaften. Hellgelbe Nadeln. F. 276° (Waliaschko, Petrie), 276—278° (Perkin). In Wasser schwer löslich, in heißem Alkohol und Äther leicht löslich.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 33.

11. Kämpferid.

$C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$.

3, 5, 7-Trioxy-4'-methoxyflavon.

Darstellung. Man extrahiert die Galangawurzel (Rhizom von Alpinia officinarum [Hauce]) mit Äther, destilliert den Äther ab und läßt nach Zusatz von zwei Teilen Chloroform 2 Tage stehen. Es hat sich dann eine krystallinische Masse abgeschieden, die aus rohem Kämpferid, Galangin und einer weißen pulverigen Substanz besteht. Sie wird einmal aus Alkohol (94proz.), dann wiederholt aus Eisessig fraktioniert krystallisiert, wobei das schwer lösliche weiße Pulver zuerst abgeschieden wird. M·n krystallisiert das leichter lösliche Produkt aus 75proz. Alkohol um und reinigt es am besten durch Überführung in das Acetylderivat und Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Einfacher ist die Darstellung aus dem käuflichen alkoholischen Extrakt der Galangawurzel. Man versetzt es kalt mit dem doppelten Volumen Benzol, filtriert von dem ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn mit Benzol und löst ihn bei Wasserbadtemperatur in der gleichen Menge Alkohol auf. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Dieser wird scharf abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 34. In rauchender Schwefelsäure löst sich Kämpferid mit grüner Farbe, die auf Zusatz von überschüssiger Säure in Rot übergeht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure gibt es Anissäure und Oxalsäure. Durch Zutropfen von 1 Teil Brom zur Lösung von 2 Teilen Kämpferid in Eisessig entsteht Dibromkämpferid, gelbe Nadeln, F. 224—225° (unter Zersetzung).

Eigenschaften. Aus gewöhnlichem Äthylalkohol (90proz.) flache, schwefelgelbe Nadeln, die bei 130—140° ihr Krystallwasser abgeben. Aus Methylalkohol goldgelbe Nadeln, $C_{16}H_{12}O_6 + CH_3OH$, deren Krystallalkohol bei 100° entweicht. Verwandelt sich beim Erhitzen in ein fahles, gelbes Pulver. F. 227 bis 229°. Sublimiert teilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol, leichter löslich in heißem Alkohol. Löslich in Äther und Eisessig.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 34.

12. Fustin-Tannid.

Glucosidgerbsäure des Fisetins.

3, 7, 3' 4'-Tetraoxyflavon-glucosidgerbsäure.

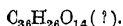
Darstellung. Man extrahiert das geraspelte Kernholz des Gerberbaumes (Perückenbaum), Rhus cotinus (Terebinthacee), mit siedendem Wasser, fällt mit Bleiacetat Verunreinigungen aus und engt das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat ein. Durch Sättigen mit Kochsalz wird die Hauptmenge der Gerbsäure ausgefällt, und durch Extraktion des Filtrates mit Essigester erhält man das Tannid, das zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst und nach dem Sättigen der Lösung mit Kochsalz in Essigester aufgenommen wird.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 35. Heißer Eisessig spaltet in Sumachgerbsäure und Fustin. Mit Säuren oder Alkalien erwärmt gibt es neben braunen Produkten direkt Fisetin.

Eigenschaften. Krystallisiert in langen, gelblichweißen Nadeln, die sich oberhalb 200° zersetzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

13. Fustin.

Glucosid des Fisetins.

$C_{36}H_{26}O_{14}$ (?).

3, 7, 3', 4'-Tetraoxyflavon-glucosid.

Darstellung. Das Fustin-Tannid wird in wenig heißem Eisessig aufgelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Wasser längere Zeit in flachen Gefäßen an der Luft stehengelassen. Das Fustin scheidet sich dann als weiße, krystallinische Masse ab, während die Mutterlaugen eine braune Färbung annehmen und die Reaktion der Sumachgerbsäure zeigen. Es wird wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 36.

Eigenschaften. Aus Wasser gelblichweiße, feine, silberglänzende Nädelchen. F. 218—219° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, wenig in Äther.

14. Fisetinglucosid.

$C_{36}H_{30}O_{16}$.

3, 7, 3', 4'-Tetraoxyflavon-glucosid.

Darstellung. Feingemahlenes Cedernholz (Rhus rhodanthema, Australien) wird mit siedendem Wasser extrahiert, der Extrakt mit Bleiacetat behandelt und der schmutzig gelbgefärbte Niederschlag nach dem Auswaschen in siedende, verdünnte Schwefelsäure gegeben. Man filtriert vom Bleisulfat ab, äthert die klare Lösung aus, verdampft den Äther und löst den schmierigen Rückstand in siedendem Wasser auf. Beim Abkühlen scheidet sich das Fisetin als blaßgelber Niederschlag aus. Man filtriert es ab, wäscht aus und fällt die letzten Spuren von Fisetin durch Zusatz von Kochsalz aus. Der schmierige Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat nach Behandlung mit Natriumbicarbonat zwei- oder dreimal mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nimmt man den braunen, schmierigen Rückstand in siedendem Eisessig auf, verdünnt mit Wasser, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und reinigt sie nach dem Trocknen auf Ton durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser. Eine weitere Menge des Glucosides läßt sich aus dem eingeengten Filtrat des Bleiacetatniederschlages durch Ausschütteln mit Essigester gewinnen. Aufarbeitung wie oben.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 37. Wird durch Säuren nur schwer hydrolysiert.

Eigenschaften. Farblose Nadeln. F. 215—217° (unter Zersetzung). Leicht löslich in siedendem Wasser.

15. Fisetin.

$C_{15}H_{10}O_6$.

3, 7, 3', 4'-Tetraoxyflavon.

Darstellung. Man kocht Fisetholz (Rhus cotinus) mit sodahaltigem Wasser aus, konzentriert die Lösung bis zum spezifischen Gewicht 1,0411, filtriert und läßt erkalten. Es scheidet sich in reichlicher Menge ein braungrünes Pulver aus, das in getrocknetem Zustande

das „Cotinin“ bildet. Man erhitzt dieses Produkt während 6 Stunden mit starkem Alkohol und etwas Eisessig zum Sieden, filtriert und konzentriert die dunkelbraune Lösung und fällt durch sehr vorsichtiges Hinzufügen von alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen aus. Sobald in einer filtrierten Probe ein weiterer Zusatz von Bleiacetat einen reinen hochroten Niederschlag erzeugt, hört man mit diesem Zusatz auf. Nach längerem Stehen wird filtriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, bis zur Hälfte eingedampft und mit dem doppelten Volumen siedenden Wassers versetzt. Nach einstündigem Stehen hat sich der Farbstoff in gelben Flocken ausgeschieden, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung wird das rohe Fisetin noch drei- bis viermal in heißem Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen siedenden Wassers ausgefällt. Die Mutterlauge soll dann rein gelb gefärbt sein.

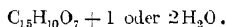
Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 38. Auf Zusatz von wenig Ammoniumhydroxyd gibt Ferrichlorid einen schwarzen Niederschlag. Stannochlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine orangegelbe, Kupferacetat eine braune Fällung, Kaliumacetat gibt orangegelbe Nadeln von Kaliumfisetin. Die Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, führt zu einem gelbstichigen Rot. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure färben sich die Fisetinkryställchen orange. 24stündiges Durchleiten von Luft durch eine alkalische Fisetinlösung bewirkt Spaltung in Resorcin und Protocatechusäure, Behandeln mit Na-Amalgam führt zu denselben Produkten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure.

Eine ganz außerordentlich empfindliche Reaktion auf Fisetin beruht auf der Eigenschaft gewisser Faserstoffe, wie Filtrierpapier, Wolle, Baumwolle oder Acetylcellulose, die in seine wäßrige Lösung eingetaucht wurden, im Woodschen Licht, d. h. in der von einer Ultraviolettlampe ausgehenden, durch ein mit Nickeloxyd gefärbtes Glas gefilterten Strahlung, mit stark gelbem Licht zu fluorescieren (87, 88, 47, 46). Ferner gibt es bei der Schmelze mit Phthalsäureanhydrid und Chlorzink die Fluoresceinreaktion (45), indem das dazu nötige Resorcin in der Schmelze aus dem Fisetin abgespalten wird.

Histochemischer Nachweis nach G. Klein siehe S. 880.

Eigenschaften. Aus verdünntem Alkohol feine, citronengelbe Nädelchen; aus heißer verdünnter Essigsäure gelbe Krystallprismen, die bei 110° ihre 6 Mol. Krystallwasser abgeben. F. 330° (unter Zersetzung). Läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren, Farbe des Sublimats bräunlichgelb. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, löslich in Alkohol, Aceton und Essigester.

16. Morin.

$C_{15}H_{10}O_7 + 1$ oder $2 H_2O$.

3, 5, 7, 2′, 4′-Pentaoxyflavon.

Darstellung. Zur Gewinnung des Morins kann man vom Gelbholzextrakt ausgehen. Dieses wird durch zwei- bis dreimaliges Auskochen des geraspelten Holzes mit Wasser und Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum auf ca. 20° Bé gewonnen. Morin und Morinkalk scheiden sich aus gutem, flüssigem Gelbholzextrakt oft als pastenförmiger Bodensatz aus, wenn nicht, so wird die Lösung noch konzentriert. Man behandelt den Niederschlag mit heißer verdünnter Salzsäure, preßt ihn von der braunen Lauge ab, löst ihn in heißem Alkohol auf und versetzt das heiße Filtrat mit siedendem Wasser (1/10 Volumen). Beim Erkalten krystallisiert Morin aus. Man erhitzt das Filtrat am Rückflußkühler zum Sieden und setzt wieder etwas Wasser hinzu. Dieses partielle Fällen des Morins wird so oft wiederholt, bis ein erneuter Zusatz von Wasser keine krystallinische Ausscheidung mehr hervorruft. Das Morin wird dann zur Reinigung noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Um die letzten Spuren von Maclurin zu entfernen, empfiehlt A. G. Perkin Behandlung mit Bromwasserstoff in heißer, essigsaurer Lösung, nachhaltiges Auswaschen des gebildeten Hydrobromids mit Eisessig und Zersetzung des in heißem Eisessig suspendierten Oxoniumsalzes durch Zusatz von siedendem Wasser.

Zur Darstellung des Morins im Laboratorium geht man zweckmäßiger nicht vom Gelbholzextrakt, sondern vom Kalikogelb aus, einem teigförmigen Farbstoff, der größtenteils

aus Morin besteht und von der Firma J. R. Geigy A.-G. in Basel in den Handel gebracht wird. Man erhitzt die Paste mit überschüssiger Mineralsäure, z. B. mit Salzsäure, filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene Rohmorin ab und wäscht es zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgiebig nach. Das Filtrat soll keine Mineralsäurereaktion mehr zeigen. Der Rückstand besteht aus technisch-reinem Morin; er wird abgepreßt und getrocknet und zur weiteren Reinigung einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.

Siehe auch Maclurin.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 39. Morin wird aus alkalischer und ammoniakalischer Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Stannochlorid gibt in der alkoholischen Lösung einen gelben Niederschlag. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, erhält man Carminrotfärbung. Eine sehr empfindliche Reaktion auf Morin beruht auf seiner Eigenschaft, neutralen Aluminiumsalzlösungen intensiv gelblichgrüne Fluorescenz zu erteilen (118, 92). Unterscheidung des Gelbholz- und des Quercitronextraktes siehe bei Quercitrin.

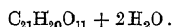
Histochemischer Nachweis nach G. Klein siehe S. 880. Vgl. J. Kisser (66).

Eigenschaften. Morin krystallisiert aus Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser, aus Alkohol unter Zusatz von Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser. F. 286—288°, Sintern bei 281° (Robinson, Venkataraman), F. 290° (Kostanecki, Shinoda, Sato). Bei höherer Temperatur sublimiert Morin unter teilweiser Zersetzung. In Wasser schwer löslich, besonders in kaltem; in Alkohol und Essigsäure ziemlich löslich; in Äther und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 39.

17. Quercitrin.

Glucosid des Quercetins.

$C_{21}H_{20}O_{11} + 2H_2O$.

3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-3-rhamnosid (156).

Darstellung. Man kocht die zerkleinerte Quercusrinde 6 Stunden lang mit der fünf- bis sechsfachen Gewichtsmenge Alkohol (85proz.) aus, filtriert und destilliert die Hälfte des Alkohols ab. Nach Zusatz von nicht zu wenig Eisessig fällt man mit alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen aus; ein Überschuß ist zu vermeiden, da sonst der Farbstoff mit ausfällt. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit, zur Trockne eingedampft und das rückständige Quercitrin in Alkohol aufgenommen. Man fällt es mit Wasser aus und krystallisiert es vier- bis fünfmal aus siedendem Wasser um.

Siehe auch (168).

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 40. Wird eine amylalkoholische Lösung von Quercitrin bei Zimmertemperatur mit Zink und 15proz. Salzsäure behandelt, so tritt nach Noack (98) innerhalb 5 Minuten eine schöne Rotfärbung auf. Die Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, führt zu einer Carmesinrotfärbung. Zur Unterscheidung des Gelbholz- und des Quercitronextraktes empfiehlt Ed. Justin-Müller Auflösen in 66grädiger Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser (62). Beim Gelbholz bleibt die orangegelbe Farbe bestehen, während Quercitron fast völlig entfärbt wird. Unter dem Mikroskop zeigt Quercitron gehäufte Granulationen und nur wenige schlecht ausgebildete tafelförmige Krystalle, Gelbholz dagegen wohlausgebildete rhomboedrische Prismen und Nadeln, die bisweilen zu Rosetten vereinigt sind.

Mikrochemischer Nachweis von Quercitrin durch Sublimation siehe (160). Histochemischer Nachweis nach G. Klein siehe S. 880.

Eigenschaften. Hellgelbe, silberglänzende Nädelchen oder Blättchen, die beim Erhitzen Wasser verlieren. F. 174—176° (Wester), 182—185° (Perkin, Everest). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, heißem

Wasser, Eisessig und Äther. Leicht löslich in Methylalkohol, sehr leicht löslich in siedendem, absolutem Alkohol.

$[\alpha]_{\mathrm{Hg\ gelb}} = -73{,}5^0 \pm 1^0$ (0,1872 g in 5 g alkoholischer Lösung).

$[\alpha]_{\mathrm{Hg\ gelb}} = -125^0 \pm 7^0$ (0,0536 g in 20 cm^3 wäßriger Lösung [42]).

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 40.

18. Isoquercitrin.

Glucosid des Quercetins.

$C_{21}H_{20}O_{12}$.

3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-3-glucosid (16).

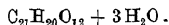
Darstellung. Wird bei der Aufarbeitung des Quercimeritrins die Lösung, die die Kaliumsalze der Glucoside enthält, mit Wasser verdünnt und nochmals mit Bleiacetat versetzt, so fällt eine weitere Menge des erwähnten roten Niederschlages aus. Im siedenden Filtrat gibt basisches Bleiacetat eine gelbe Fällung. Man zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff und läßt das Filtrat einige Tage stehen. Die ausgeschiedene gelbe Substanz wird getrocknet und aus Essigsäure, dann aus Wasser und schließlich aus verdünntem Pyridin umkrystallisiert. Siehe auch (116).

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 41.

Eigenschaften. Gelbliche Nadeln. F. 217—219°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem wenig löslich.

19. Quercimeritrin.

Glucosid des Quercetins.

$C_{21}H_{20}O_{12} + 3\,H_2O$.

3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-7-glucosid (16).

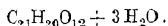
Darstellung. Man extrahiert die Baumwollblüten mit der zehnfachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols, dampft die Lösung zur Trockne ein und nimmt den orangebraunen Rückstand, der hauptsächlich Kaliumsalze der Glucoside enthält, mit wenig Wasser auf. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Bleiacetat fällt ein roter Niederschlag aus. Dieser gibt bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff ein aus heißem Wasser als gelbes Krystallpulver sich abscheidendes Gemisch zweier Glucoside, aus dem sich durch eine Reihe von Krystallisationen aus wäßrigem Methylalkohol und zuletzt aus Pyridin und Wasser das Quercimeritrin isolieren läßt. Siehe auch (113).

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 42.

Eigenschaften. Aus wäßrigem Pyridin gelbe Tafeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. F. 247—249°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem ziemlich leicht löslich.

20. Incarnatrin.

Glucosid des Quercetins.

$C_{21}H_{20}O_{12} + 3\,H_2O$.

3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-glucosid.

Darstellung. Das getrocknete und gemahlene Blütenmaterial (Trifolium incarnatum) wird wiederholt mit heißem Alkohol ausgezogen. Man destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab, vermischt den dunkelgefärbten Extrakt mit Wasser und behandelt ihn während mehrerer Stunden mit Wasserdampf. Die zurückbleibende dunkelgefärbte wäßrige Lösung wird von dem wasserunlöslichen Teil, einem ausgeschiedenen grünen Harz, abgetrennt, zur Entfernung von kleinen Mengen Benzoesäure, Salicylsäure, p-Cumarsäure, Quercetin und Pratol wiederholt mit Äther extrahiert und dann sehr oft mit Amylalkohol durchgeschüttelt. Man vereinigt die alkoholischen Lösungen, wäscht sie mit Wasser, konzentriert sie unter vermindertem Druck und erhält nach einiger Zeit einen gelblichbraunen Niederschlag, der mit Petroläther ausgewaschen wird. Bei weiterer Konzentration entsteht eine gelbe Fällung, und schließlich fällt bei Behandlung des nochmals eingeengten Filtrates mit Petroläther eine weitere kleine Menge der gelben Substanz aus. Aus wenig Alkohol erhält man sie nach einiger Zeit in Krystallen, die zur weiteren Reinigung aus Wasser umkrystallisiert werden.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 43. Wird von Emulsin hydrolysiert.

Eigenschaften. Gelbliche Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser. Sie erweichen bei 165° und zersetzen sich bei 242—245°. Löslich in Wasser, Äthyl- und Amylalkohol, unlöslich in Äther.

21. Quercetinglucosid
aus *Ambrosia artemisifolia* L. (59).

$C_{21}H_{20}O_{12}$.

3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-glucosid.

Darstellung. Der Blütenstaub von Ambrosia artemisifolia L. wird zur Entfernung von Fett mit Äther behandelt und so oft mit Alkohol (94—98proz.) extrahiert, bis das Filtrat fast farblos abfließt. Dann verdampft man unter vermindertem Druck die Hauptmenge des Alkohols, verdünnt den Rückstand mit Wasser und trennt das ausgeschiedene Harz ab. Nach dem Ausäthern fällt man die wäßrige Lösung fraktioniert durch dreimalige Zugabe von basischem Bleiacetat und wäscht die gelben Niederschläge auf einem BÜCHNERschen Filter mit Wasser aus. Bei der ersten Fällung wird hauptsächlich das Quercetinglucosid niedergeschlagen, bei der zweiten ein Gemisch von Quercetin- und Isorhamnetinglucosid. Man zersetzt die Bleisalze durch Schwefelwasserstoff und erhält beim Konzentrieren und Abkühlen von Lösung I gelbe Körner, die in einer Mischung von Pyridin und Wasser (1 : 3) gelöst werden. Gibt man nun unter Erwärmen das gleiche Volumen Eisessig hinzu, so scheidet sich eine krystallisierte Substanz ab, die noch sehr unrein ist. Man reinigt sie durch Kochen mit Wasser unter tropfenweisem Zusatz von Pyridin bis zur Lösung.

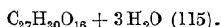
Aus Lösung II scheiden sich beim Konzentrieren das Isorhamnetin- und das Quercetinglucosid krystallinisch ab. Sie werden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser und Pyridin voneinander getrennt.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 44.

Eigenschaften. Hellgelbe Nadeln. F. 228—229°. Beim Schmelzen entsteht ein kirschrotes Öl. Unlöslich in Äther und Toluol, löslich in siedendem Nitrobenzol.

22. Rutin.
Glucosid des Quercetins.

Syn. Sophorin, Osyritrin, Violaquercitrin, Myrticolorin, Globulariacitrin.

$C_{27}H_{30}O_{16} + 3\,H_2O$ (115).

3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon-3-rutinosid (rhamnoglucosid) (16).

Darstellung. Zur Gewinnung des Rutins wird das Pflanzenmaterial mehrere Male mit Wasser ausgekocht und der Auszug filtriert. Die beim Erkalten abgeschiedenen gelben Nadeln werden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

C. CHARAUX (36) anempfiehlt Extraktion der getrockneten, pulverisierten Pflanzen mit siedendem Alkohol, Zugabe von siedendem Wasser (doppelte Gewichtsmenge des angewandten Pflanzenmaterials) zur alkoholischen Lösung, Filtration in der Hitze und Durchschütteln der wäßrigen lauwarmen Lösung mit dem doppelten Volumen Äther. In weitaus den meisten Fällen scheidet sich dann das Rutin beim Abkühlen sofort aus der abgetrennten wäßrigen Lösung aus, bei rutinarmen Pflanzen erst nach einigen Tagen. Sehr selten ist es nötig, die wäßrige Lösung zuerst noch zu konzentrieren. Zur Reinigung löst er das Rohprodukt in der fünffachen Menge siedenden Methylalkohols, filtriert und erhält beim Abkühlen und mehrtägigen Stehenlassen ein Produkt, das durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser (200 Teile) noch weiter gereinigt wird. Aus den alkoholischen Mutterlaugen lassen sich durch Zusatz von Wasser noch beträchtliche Mengen Glucosid ausfällen.

Siehe auch C. E. SANDO u. H. H. BARTLETT (115), C. E. SANDO u. J. U. LLOYD (117) und J. RABATÉ (107). Mikroskopische Darstellung siehe G. KLEIN (68).

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 45. Reduktion von Rutin zu Cyanidinchlorid mittels Natriumamalgams siehe ASAHINA und INUBUSE (9). Wird eine amylalkoholische Lösung von Rutin bei Zimmertemperatur mit Zink und 15proz. Salzsäure behandelt, so tritt nach NOACK (98) innerhalb 5 Minuten Rotfärbung auf. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, erhält man Carmesinrot-

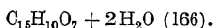
färbung. Hydrolytische Spaltung siehe auch Fußnote[1]. Die enzymatische Spaltung (35) mittels eines Fermentes aus den Samen von Rhamnus utilis führt zu Quercetin und Rutinose, $C_{12}H_{22}O_{10}$, einem neuen Zucker, der durch Säuren in äquimolekulare Mengen Rhamnose und Glucose gespalten wird. Zur Identifizierung des Rutins kann auch der Verlauf dieser Spaltung verfolgt werden (36).

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Aus Wasser hellgelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren. Wasserfrei ist es sehr hygroskopisch. F. 188—190° (unscharf) (SCHMIDT), Sintern bei 186°, F. 190—192° (SANDO, BARTLETT). Wenig löslich in kaltem Wasser, in der Siedehitze löst sich 1 Teil Rutin in 180 Teilen Wasser. Unlöslich in Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend (107).

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 45.

23. Quercetin.

$C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (166).

3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxyflavon.

Darstellung. Man wäscht zerkleinerte Quercitronrinde mit Kochsalzlösung, zieht sie in der Kälte mit verdünntem Ammoniak aus und neutralisiert den Auszug mit verdünnter Schwefelsäure. Die abfiltrierte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Man filtriert das ausgeschiedene Quercetin noch warm ab und krystallisiert es aus siedendem Alkohol um. Zur Reindarstellung des Quercetins ist auch die Überführung in das Acetat (F. 193°) empfehlenswert (64).

Aus reinem Quercitrin wird Quercetin durch mehrstündiges Kochen der wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 46. Nach WILLSTÄTTER und MALLISON (169, 170) färbt sich eine alkoholische Quercetinlösung in Gegenwart von Quecksilber (Temperatur von 35°) beim Zusatz von Salzsäure und Natriumamalgam oder Salzsäure und Magnesium schön blaurot (Bildung von Cyanidinchlorid). Siehe auch A. E. EVEREST (40, 41), ferner (84, 111, 80, 85, 9, 86) und Fußnote[2]. Die Reduktion läßt sich nach NOACK (97, 98) auch in amylalkoholischer Lösung mit Zink, Magnesium und Salzsäure in der Kälte ausführen und ergibt die farblose Anthocyanidinpseudobase, die beim Erhitzen der abfiltrierten amylalkoholischen Schicht in Gegenwart von Salzsäure in wenigen Minuten unter intensiver Rotfärbung in das Farbsalz übergeht. Läßt man eine ammoniakalische Quercetinlösung längere Zeit an der Luft stehen, oder erhitzt man sie während 12 Stunden auf 145—150°, so bildet sich eine braune, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Äther, Salzsäure und Ammoniak lösliche Masse von unbekannter Zusammensetzung, das „Quercetinamid". In alkalischer Lösung absorbiert Quercetin begierig Sauerstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entstehen als Endprodukte Phloroglucin und Protocatechusäure. In al-

---

[1] Erhitzt man 0,25 g Rutin in einem geeichten Fläschchen von 20 cm^3 während zwei Stunden mit 0,1 proz. Salzsäure im Wasserbad und filtriert, so erhält man ca. 0,12 g Quercetin, und die filtrierte Lösung zeigt bei der polarimetrischen Untersuchung eine Rechtsdrehung von 0,437°.

[2] K. SHIBATA (122) modifiziert das WILLSTÄTTERsche Reduktionsverfahren dahin, daß er 5—10 cm^3 des durch kurzes Aufkochen hergestellten Pflanzenauszugs in einem Reagensglas mit 5—10 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und unter tüchtigem Umschütteln einen Tropfen Quecksilber und wenig metallisches Magnesium hinzugibt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung färbt sich die Lösung bei den Flavonen gelb bis orangerot, bei den Flavonolen oder 3-Oxyflavonen gelblichrot bis purpurn. In beiden Fällen vertieft sich die Farbe mit steigender Zahl der Hydroxylgruppen im Seitenphenylkern (129, 130, 131, 39). Quercetin gibt Scharlachrotfärbung.

koholischer Lösung wird Quercetin durch Chloropentamminkobaltichlorid leicht oxydiert (127, 138). Vgl. (124). Zur weiteren Identifizierung empfiehlt C. CHARAUX (36) die Darstellung des Bromderivates nach LIEBERMANN, die sich auch mit sehr kleinen Substanzmengen ausführen läßt[1].

Mikrochemischer Nachweis von Quercetin durch Sublimation bei 280—310° siehe O. TUNMANN (160). Vgl. auch (74). Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Citronengelbes, hygroskopisches Krystallpulver. Aus Wasser hellgelbe, doppelbrechende Nädelchen (WEEVERS). Wird bei 120° wasserfrei. Von 290° an Braunfärbung und Sinterung (WEEVERS). F. 312—316° (Zersetzung) (ALLAN, ROBINSON), 313—314° (KOSTANECKI), 316—317° (SHINODA, SATO). Sublimiert zum Teil unzersetzt. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich. Löst sich in der Kälte in 229,2 Teilen absolutem Alkohol, in der Siedehitze in 18,2 Teilen. In Methylalkohol ziemlich löslich, fast unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform, leicht löslich in Eisessig.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 46.

24. Quercetinmonomethyläther aus *Tamarix africana* und *T. gallica*.

$C_{16}H_{12}O_7$.

Konstitution unbekannt.

Darstellung. Der ätherische Auszug der Blätter und Zweige von Tamarix africana (Sizilien, Tunis) und Tamarix gallica (Zypern) hinterläßt beim Verdampfen einen braunen, klebrigen Rückstand, der von winzigen Krystallen durchsetzt ist (Ellagsäure). Zusatz von heißem Wasser fällt einen gelben flockigen Niederschlag aus, dessen Menge beim Abkühlen zunimmt. Nach dem Trocknen behandelt man ihn mit heißem Alkohol (Ellagsäure bleibt ungelöst zurück), konzentriert die Lösung und versetzt sie mit Wasser. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Ausbeute 0,4 g aus 140 g (Tamarix africana), 0,6 g aus 120 g (Tamarix gallica).

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 47. Durch Acetylierung werden farblose Nadeln vom F. 169—171° erhalten.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

25. Isorhamnetin.

$C_{16}H_{12}O_7$.

3, 5, 7, 4′-Tetraoxy-3′-methoxyflavon.

Darstellung. Man extrahiert den Asbarg, die getrockneten Blüten und Blütenstengel von Delphinium zalil, mit zehn Gewichtsteilen siedenden Wassers, koliert die Flüssigkeit und erhitzt sie zur Zersetzung der Glucoside 15 Minuten lang mit etwas Schwefelsäure. Der gebildete gelbe Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Dabei gehen die Farbstoffe in Lösung, und Calciumsulfat bleibt zurück. Man dampft die alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen ein, gießt sie in viel Äther, wäscht die Mischung im Scheidetrichter mit Wasser und entzieht der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit verdünntem Alkali den Farbstoff. Dabei bleibt das Wachs im Äther gelöst. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit werden die Farbstoffe in gelben Flocken gefällt. Zur Reinigung nimmt man sie nach Zugabe von Natriumbicarbonat in Äther auf, destilliert den Äther ab und trennt durch Behandlung des Rückstandes mit Alkohol das leicht lösliche Quercetin vom schwer löslichen Isorhamnetin. Dieses wird über das Tetraacetylderivat noch weiter gereinigt und zum Schluß aus Eisessig umkrystallisiert.

---

[1] Man suspendiert 0,1 g gepulvertes Quercetin in 2 cm^3 Eisessig, fügt 4 Tropfen Brom hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln $^3/_4$ Stunden stehen. Das abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt, das 0,13 g wiegt, löst man in der Hitze in 100 Teilen einer Mischung von gleich viel Alkohol und Eisessig. Beim Abkühlen krystallisieren aus der Lösung gelbe Nadeln aus, die bei 136—137° schmelzen und in Äther auch in der Kälte sehr leicht löslich sind.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 910, Nr. 48. Nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, gibt Isorhamnetin Scharlachrotfärbung. Vorsichtige Aufspaltung des Farbstoffes in alkalischer Lösung (Durchleiten von Luft, bis mit Säuren kein Niederschlag mehr entsteht) führt zu Phloroglucin und Vanillinsäure.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Gelbe Nadeln. F. 305° (bei 300° Verfärbung) (HEAP, ROBINSON), aus Methylalkohol F. 307° (FUKUDA) (44). In Alkohol und Eisessig schwer löslich. Schwacher Farbstoff.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 48.

26. Xanthorhamnin.

Glucosid des Rhamnetins.

$C_{34}H_{42}O_{20}$.

3, 5, 3′, 4′-Tetraoxy-7-methoxyflavon-3-trirhamnosid (16).

Man kocht die zerstoßenen Gelbbeeren (unreife, getrocknete Früchte mehrerer Rhamnusarten) 10 Stunden lang mit der dreifachen Gewichtsmenge 85proz. Alkohols, filtriert heiß ab, preßt den Filterinhalt gut aus und läßt den Auszug stehen. Nach 24 Stunden hat sich das braune, unreine Glucosid ausgeschieden, und in der davon abgegossenen alkoholischen Lösung setzen sich bei längerem Stehen gelbe, krystallinische Massen ab. Man filtriert sie ab und erhält aus dem Filtrat beim Stehenlassen noch weitere Mengen des Glucosides. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 49. Die fermentative Spaltung Ferment aus den Samen von Rhamnus infectoria [Rhamninase] oder Rhamnus utilis) ergibt Rhamninose.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Aus Alkohol goldgelbe, mikroskopische Nadeln, die 2 Mol. Krystallalkohol enthalten. Die bei 120—130° getrocknete Substanz ist citronengelb, geruch- und geschmacklos. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; in Äther, Benzol und Chloroform unlöslich.

27. Rhamnetin.

$C_{16}H_{12}O_7$.

3, 5, 3′, 4′-Tetraoxy-7-methoxyflavon.

Darstellung. Man extrahiert Gelbbeeren mit Alkohol, destilliert den Alkohol ab, löst die erhaltenen Glucoside in Wasser und zersetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedenen Farbstoffe werden zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht, bis fast nichts mehr in Lösung geht, abfiltriert und getrocknet.

Zur Gewinnung aus Xanthorhamnin löst man 100 g davon in 700 g Wasser, versetzt mit einer Lösung von 30 g konzentrierter Schwefelsäure in 60 g Wasser und erwärmt 1 bis 2 Stunden in einem siedenden Wasserbad. Der in Wasser sehr schwer lösliche Farbstoff fällt aus.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 912, Nr. 50. Kalk- und Barytwasser geben rotbraune Fällungen. Beim Kochen mit Natriumamalgam oder Kalilauge entstehen Phloroglucinäther und Protocatechusäure.

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Intensiv citronengelbes Pulver, krystallisiert aus Phenol in feinen Nädelchen. In siedendem Wasser nur spurenweise löslich, leicht in Phenol, in den übrigen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

28. Rhamnazin.

$C_{17}H_{14}O_7$.

3, 5, 4'-Trioxy-7, 3'-dimethoxyflavon.

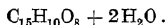
Darstellung. Beim Erwärmen des kalt bereiteten wäßrigen Extraktes der Gelbbeeren auf 35° fällt Rhamnazin aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Toluol gereinigt.

Zur Gewinnung aus technischem Rhamnetin extrahiert man dieses 6 Stunden lang mit der zehnfachen Menge siedenden Toluols. Beim Erkalten fallen aus dem Filtrat braune Nadeln aus, die aus Eisessig und schließlich aus Toluol umkrystallisiert werden.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 914, Nr. 51. Das Calcium- und Bariumsalz sind orangegefärbt. Jodwasserstoffsäure spaltet das Rhamnazin in Methyljodid und Quercetin. In verdünnter Kalilauge entsteht beim Durchleiten von Luft Phloroglucinmonomethyläther.

Eigenschaften. Aus Toluol gelbe Nadeln. F. 214—215° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Toluol und in Eisessig. Aus letzterem krystallisiert es in gelben Nadeln, die 1 Mol. Krystalleisessig enthalten.

29. Quercetagetin.

$C_{15}H_{10}O_8 + 2H_2O$.

3, 5, 6, 7, 3', 4'-Hexaoxyflavon (19).

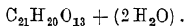
Darstellung. Man extrahiert die Blüten von Tagetes patula mit 85proz. Alkohol, versetzt die Lösung mit einem Fünftel Volumen Wasser und destilliert vier Fünftel des Alkohols ab. Der Rückstand wird abfiltriert, an der Luft getrocknet, mit dem vierfachen Gewicht Sand vermengt und nach dem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) mit Alkohol ausgekocht. Aus der mit Tierkohle behandelten alkoholischen Lösung fällt man durch Wasserzusatz das Quercetagetin aus und krystallisiert es wiederholt aus verdünntem Alkohol oder 50proz. Essigsäure um.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 914, Nr. 52. In alkoholischer Lösung erzeugt 1 Tropfen alkoholisches Kaliumhydroxyd eine gelbe Fällung, deren Farbe langsam in Grün und schließlich in Bräunlichschwarz übergeht; auf Zusatz einer Spur Natriumamalgam fallen grünliche Flocken aus. Bei anderthalbstündigem Erhitzen mit Acetanhydrid und einigen Tropfen Pyridin entsteht das Hexaacetylderivat, farblose Nadeln, F. 210° unter vorherigem Zusammensintern.

Eigenschaften. Aus verdünnter Essigsäure gelbliche Nadeln. F. 316° unter Zersetzung (BAKER, NODZU, ROBINSON), 318—320° (PERKIN). Wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig.

30. Gossypitrin.

Glucosid des Gossypetins.

$C_{21}H_{20}O_{13} + (2H_2O)$.

3, 5, 7, 8, 3', 4'-Hexaoxyflavon-glucosid.

Darstellung. Siehe Quercimeritrin. Das leichter lösliche Gossypitrin wird in sehr geringer Menge durch Aufarbeiten der Mutterlaugen des Quercimeritrins gewonnen. Man engt diese ein, löst die erhaltenen Niederschläge wieder auf, konzentriert ihre Lösungen und digeriert die ausgeschiedene Mittelfraktion nach dem Trocknen mit wenig siedendem Eisessig. Dadurch wird die gelatinöse Masse körnig. Man behandelt sie nochmals mit siedendem Eisessig, extrahiert mit Methylalkohol und krystallisiert wiederholt aus verdünnter Essigsäure um.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 914, Nr. 53.

Eigenschaften. Schwach orangegelbe Nadeln. F. 200—202°. Schwer löslich in absolutem Alkohol und Eisessig.

31. Gossypetin.

$C_{15}H_{10}O_8$.

3, 5, 7, 8, 3′, 4′-Hexaoxyflavon (19).

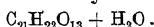
Darstellung. Man extrahiert die Baumwollblüten mit siedendem Alkohol, dampft den Auszug auf ein kleines Volumen ein und behandelt ihn mit Wasser und zur Entfernung von Wachs und Chlorophyll mit Äther. Dann wird die braune wäßrige Lösung, die das Glucosid enthält, während einer halben Stunde mit etwas Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Aglucon als gelbgrüner, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton löst man es zur Reinigung in wenig Alkohol und gießt die Lösung in Äther, wodurch eine teerige Masse ausgeschieden wird. Die klare Flüssigkeit wäscht man so oft mit Wasser, bis das Waschwasser farblos bleibt, verdunstet den Äther und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute an Rohprodukt 1%. Zur weiteren Reinigung führt man den Farbstoff durch sechsstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in das Hexaacetylderivat über, farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom F. 229—230°. Durch Verseifung entsteht daraus das reine Gossypetin.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 914, Nr. 54. Charakteristisch für Gossypetin ist ferner sein Monokaliumsalz, ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, das aus siedender alkoholischer Gossypetinlösung auf Zusatz von Kaliumacetat erhalten wird. Es ist in Alkohol unlöslich und wird von kochendem Wasser hydrolytisch gespalten.

Eigenschaften. Aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln. F. 311—313° (PERKIN), 310—314° (BAKER, NODZU, ROBINSON). In Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther leicht löslich.

32. Myricitrin.

Glucosid des Myricetins.

$C_{21}H_{22}O_{13} + H_2O$.

3, 5, 7, 3′, 4′, 5′-Hexaoxyflavon-3-rhamnosid (156, 57).

Darstellung. Man kocht den käuflichen Extrakt von Myrica rubra (= Myrica nagi) mit der zehnfachen Menge Wasser aus, dekantiert die erkaltete Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand noch zweimal in der gleichen Weise. Nach dem Trocknen auf porösem Ton wird er mit Alkohol ausgekocht, man filtriert die Lösung ab und engt sie bis zur Krystallisation ein. Während die schwerer löslichen Myricetinkrystalle ausfallen, scheidet sich das leichter lösliche Glucosid erst beim Stehen aus dem alkoholischen Filtrat ab. Es wird zuerst mit reinem, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen, in heißem Wasser gelöst und vom ungelösten Myricetin getrennt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden nochmals in der gleichen Weise behandelt, dann aus Alkohol und schließlich aus Wasser umkrystallisiert.

Zur Gewinnung von Myricitrin kann man auch die gepulverte Rinde von Myrica rubra während einiger Stunden mit heißem 80 proz. Alkohol behandeln (5 l Alkohol auf 1 kg Rinde) (133). Man erwärmt, bis die Flüssigkeit tief orangegefärbt ist, dekantiert die erkaltete Lösung ab, preßt die Rinde gut aus und engt das Extrakt stark ein. Das beim Abkühlen ausgeschiedene rohe Myricitrin wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten.

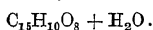
HATTORI und HAYASHI (57) extrahieren die Rindenspäne von Myrica rubra während 5 Stunden mit siedendem 40 proz. Alkohol (10 l Alkohol auf 3 kg Rinde) und lassen das Filtrat einige Tage lang stehen. Es scheiden sich dann aus der schwarzbraunen Flüssigkeit in reichlicher Menge gelbbraune Krystalle ab, die sie durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser reinigen. Ausbeute etwa 3%.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 914, Nr. 55. Myricitrin gibt nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, Magentarotfärbung (eventuell etwas bläulicher als Myricetin).

Eigenschaften. Schwach gelbe, fast farblose Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und erst bei 160° wasserfrei werden. Sintert bei 194° (HATTORI, HAYASHI), 197° (PERKIN). F. 197—199° (HATTORI, HAYASHI), 199—200° (PERKIN). Wenig löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 55.

33. Myricetin.

$C_{15}H_{10}O_8 + H_2O$.

3, 5, 7, 3′, 4′, 5′-Hexaoxyflavon.

Darstellung. Man extrahiert 1 kg der zerkleinerten Rinde von Myrica rubra zweimal während je 6 Stunden in der Siedehitze mit 10 l Wasser, fällt aus den vereinigten heißen Filtraten mit einer Lösung von 60 g Bleiacetat die Gerbstoffe als gelblichweißen Niederschlag aus, filtriert und gibt noch so viel Bleiacetatlösung zu, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Das Bleisalz des Farbstoffes wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die braune Flüssigkeit durch Dekantieren vom Bleisulfat getrennt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers löst man den gelben krystallinischen Rückstand in wenig Alkohol auf und versetzt die Lösung mit siedendem Wasser. Beim Abkühlen krystallisiert der Farbstoff aus. Er wird zur Reinigung 2—3 Stunden mit ganz wenig siedendem Eisessig behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auch die Reinigung über das Acetylderivat (F. 211—212°) ist empfehlenswert.

Myricetin läßt sich auch durch mehrstündiges Erhitzen von Myricitrin mit 1—2 proz. Salzsäure und Umkrystallisieren der abgeschiedenen gelben Substanz gewinnen.

Nachweis. Siehe Tabelle 2, S. 914, Nr. 56. Aus der heißen, absolut alkoholischen Lösung fällt alkoholisches Kaliumacetat das orangerote, krystallinische Monokaliumsalz des Myricetins aus. Es färbt sich beim Trocknen bei 100° dunkelgrün und wird durch heißes Wasser zersetzt. Natriumamalgam erzeugt in alkoholischer Myricetinlösung eine blaugrüne Färbung, die sich bald in eine violette, dann in eine tief weinrote umwandelt (155). Myricetin gibt nach der Reduktionsmethode S. 875, Fußnote 2, Magentarotfärbung. Brom erzeugt in der Wärme in Schwefelkohlenstoff ein Tetrabromderivat, braunrote Nadeln (F. 235 bis 240° unter Zersetzung), deren alkoholische Lösung durch Ferrichlorid tiefblau gefärbt wird. Myricetin ist der am leichtesten oxydierbare Oxyflavonfarbstoff und läßt sich bequem als Reagens für pflanzliche Oxydasen, wie auch für Metallammine verwenden. Die gelbe Farbe seiner schwachalkoholischen Lösung schlägt bei Oxydation (z. B. mit Chloropentamminkobaltichlorid) in Rot bis Violett, schließlich in Braun um; öfters bildet sich ein dunkler Niederschlag (138). Vgl. (124).

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Hellgelbe, glänzende Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 160° verlieren. F. 357—360° unter Schwarzwerden. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Eisessig und Chloroform.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 56.

Mikrochemischer Nachweis.

(Die Glucoside der Flavone und 3-Oxyflavone (Flavonole) und deren Aglucone kann man histochemisch ganz allgemein nach KLEIN (73) durch Einwirken von Salzsäuredämpfen auf die Präparate nachweisen. Man bringt in die Höhlung eines ausgehöhlten Objektträgers einige Tropfen rauchender Salzsäure, setzt darüber einen 4—6 mm hohen Sublimationsring und auf ihn das Deckglas mit dem Schnitt oder Gewebestück. Nach viertel- bis halbstündiger Einwirkung bei 40° findet man licht- und dunkelgelbe Nadeln, Nadelbüschel oder Drusen. Bromwasserstoffsäure erzeugt ebenfalls Krystalle. Die Krystalle lösen sich in 1 proz. Alkalilauge mit tiefgelber bis oranger Farbe (G. KLEIN: Der histochemische Nachweis der Flavone. Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., Abt. I 1922, CXXXI, S. 23). Die Abscheidung erfolgt an Ort und Stelle, so daß man die ursprüngliche Verteilung vor sich hat.

Zu dunkel gewordene Schnitte hellt man mit Chloralhydrat HCl (5 Teilen wäßriges Chloralhydrat + 2 Teilen HCl) auf.

Trockene Pflanzen befeuchtet man mit Methanol und benützt sie so zur Reaktion. Man erhält dann meist Drusen im Gewebe und Nadeln oder Nadelbüschel am Rande des Präparates.

Nähere Details über einzelne Flavone siehe zitierte Literatur.

J. KISSER (Histochemische Untersuchung einiger flavonführender Farbhölzer. Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. **1922**, CXXXI, S. **19**) hat das KLEINsche Verfahren auf flavonführende Farbhölzer angewandt. Trockene Proben (Drogen, Pulver) wurden mit Methanol, Äthylalkohol oder Eisessig befeuchtet. Hölzer wurden mit einer Feile fein zerrieben und nach Befeuchten mit Weingeist oder Eisessig der Einwirkung der HCl-Dämpfe ausgesetzt. Ferner wurden möglichst große Schnitte unter Deckglas mit Weingeist oder Essigsäure heiß ausgezogen und die Präparate in eine mit rauchender Salzsäure beschickte Glasdose gebracht. Nach Eintreten des Farbenumschlages nimmt man sie heraus und läßt bei Zimmertemperatur eintrocknen. Man erhält neben amorphen krümeligen Massen Nadeln, Nadelbüschel oder Doppelpinsel.

Körper dieser Stoffklasse können in jedem Organ und Gewebe vorkommen (Holz und Rinde, aber besonders häufig in der Epidermis von Blättern). SHIBATA und Mitarbeiter zeigten, daß sie besonders gehäuft in stark belichteten Pflanzen vorhanden sind und als Filter gegen ultraviolette Strahlen wirken (Filzhaare von Edelweiß). Nach KLEIN und WERNER (76) treten die stärksten qualitativen und quantitativen Veränderungen im Flavongehalt beim Wechsel der Wachstumsphasen auf. Als Vorstufe von Flavon kann Oxyflavon auftreten, Flavon geht häufig (auch experimentell) in Anthocyankörper über.

Die Organe anthocyanbildender Pflanzen enthalten nach NOACK ein mit der Konstitution des Anthocyans übereinstimmendes Flavonol (siehe auch unter Anthocyan). Flavon- und oxyflavonführende Gewebe färben sich mit Ammoniakdampf gelb. Auch die früher als Anthochlore bezeichneten wasserlöslichen gelben Blütenfarbstoffe vieler Pflanzen (Dahlia, Reseda, Linaria, Anthirrhinum, Papaver, siehe G. KLEIN [73]) wurden immer mehr als Vertreter dieser Körperklasse erkannt.)

D. Flavanone.

1. Desmethoxymatteucinol (43).

$C_{17}H_{16}O_4$.

5, 7-Dioxy-6, 8-dimethyl-flavanon.

Darstellung. Beim zweimaligen Extrahieren der Blätter von Matteucia orientalis (6,75 kg) mit Aceton wird ein fester Extrakt erhalten, der infolge von Verunreinigung durch Chlorophyll grünlichschwarz gefärbt ist. Da die Reinigung der schwarzen Masse durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol schwierig ist, so wird besser einer der folgenden Wege eingeschlagen.

a) Man löst die dunkle Masse in 50proz. Essigsäure, filtriert die grünlichschwarze Substanz, die beim Abkühlen zuerst ausfällt, ab und krystallisiert die hernach abgeschiedenen gelben Krystalle um.

b) Man verrührt den Acetonextrakt mit der doppelten Gewichtsmenge $Ca(OH)_2$ und etwas Wasser zu einer Paste, filtriert ab und wiederholt das Filtrieren unter jeweiligem Zusatz von Wasser so oft, bis sich beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure nur noch eine geringe Menge eines Niederschlages bildet. Wird nun das Filtrat angesäuert, die entstandene Fällung in Äther gelöst, von unlöslichen Verunreinigungen befreit und die Mutterlauge mit Äther ausgeschüttelt, so bleibt beim Verdampfen des Äthers eine gelbe feste Substanz zurück. Ausbeute 0,3 %. Durch wiederholtes Umkrystallisieren (im ganzen ca. sechsmal) aus Methylalkohol und schließlich aus Xylol wird daraus reines Desmethoxymatteucinol gewonnen.

Zur Reindarstellung des Matteucinols dampft man das beim Umkrystallisieren des Desmethoxymatteucinols erhaltene erste und zweite Filtrat ein, löst den Rückstand in

Äthylalkohol, versetzt die Lösung mit Petroläther und krystallisiert die abgeschiedenen Krystalle viermal aus verdünntem Alkohol um. Aus der nach Trennung dieser beiden Substanzen erhaltenen Mutterlauge scheiden sich neben geringen Mengen von Desmethoxy-matteucinol und Matteucinol hauptsächlich Mischkrystalle der beiden ab (glänzende Nadeln vom F. 165—168°).

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 57 und Matteucinol S. 884. Der Methyläther, $C_{18}H_{18}O_4$, krystallisiert aus Methylalkohol in hellgelben, rechteckigen Prismen. F. 109°. Er gibt mit Ferrichlorid Grünfärbung.

Eigenschaften. Aus Xylol sehr hellgelbe Platten, aus verdünntem Alkohol rechteckige Prismen. F. 200°. Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol. In Petroläther und Benzin sehr schwer löslich. Bildet mit Matteucinol Mischkrystalle, F. 165—168°.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 57.

2. Citronin.
Glucosid des Citronetins.

5, 7-Dioxy-2′-methoxyflavanon-glucosid (171, 146).

Darstellung. Aus der Rinde von Citrus limon BURM. f. Ponderosa Hort. Siehe R. YAMAMOTO und Y. OSHIMA (171)[1].

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 58.

3. Citronetin.

$C_{16}H_{14}O_5$.

5, 7-Dioxy-2′-methoxyflavanon (171, 146).

Darstellung. Aus Citronin. Siehe R. YAMAMOTO und Y. OSHIMA (171)[1].

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 59. Oxim, $C_{16}H_{15}O_5N$, F. 234—235°. Monomethyläther, $C_{17}H_{16}O_5$, farblose Platten, F. 92°. Diacetylderivat, $C_{20}H_{18}O_7$, farblose Nadeln, F. 118—119°. Stärkere Acetylierung gibt das Triacetat des Chalkons, aus Alkohol F. 192—195°.

Eigenschaften. Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert Platten, F. 216° (204°) (YAMAMOTO, OSHIMA), 224—225° (SHINODA, SATO).

4. Naringin.
Glucosid des Naringenins.

$C_{27}H_{32}O_{14} + 8\,H_2O$ (aus Wasser) (8).

5, 7, 4′-Trioxyflavanon-rhamnoglucosid.

Darstellung. 1. HARPER F. ZOLLER (173) geht zur Gewinnung des Naringins von den Früchten von Citrus decumana aus. Er extrahiert die Schalen mit 95proz. Alkohol, engt den Extrakt, der neben dem Glucosid noch Öle, Harze und andere Stoffe enthält, bei 10 mm Druck und einer 80° nicht übersteigenden Temperatur ein und nimmt den zurückbleibenden goldgelben Sirup in Wasser auf. Durch Zusatz von wenigen Kubikzentimeter einer 25proz. Lösung von basischem Bleiacetat werden die außer Naringin vorhandenen Stoffe ausgefällt. Man filtriert ohne zu Saugen ab und fällt das überschüssige Blei aus der heißen Lösung mit Schwefelwasserstoff aus. Bei mehrstündigem Stehenlassen scheidet sich das Naringin aus dem Filtrat in zu Rosetten vereinigten weißen, monoklinen, glänzenden Krystallen ab, in einer Menge von 0,2—1,6 g auf die Frucht.

2. Nach einer anderen Darstellungsmethode (6) werden die getrockneten Blüten von Citrus decumana zweimal mit heißem Alkohol extrahiert, die Lösung wird eingedampft und der Rückstand in siedendem Wasser gelöst. Man versetzt die trübe Flüssigkeit mit etwas Aluminiumacetatlösung und filtriert sie nach starkem Schütteln heiß ab. Beim

[1] Die Originalarbeit dieser beiden Autoren war uns leider nicht zugänglich, da die Zeitschrift, in der sie veröffentlicht ist, weder auf einer schweizerischen noch auf einer deutschen öffentlichen Bibliothek erhältlich ist.

Stehen scheidet sich das Naringin aus dem klaren gelblichen Filtrat als flockiger Niederschlag aus. Durch Sättigen mit Chloroform oder besser mit Äther wird sein Absitzen in hohem Grade gefördert. Man filtriert es nach etwa 2 Tagen ab und krystallisiert es aus 60proz. Alkohol um.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 60. Wird aus alkalischer und ammoniakalischer Lösung durch Säuren und durch Kohlendioxyd wieder gefällt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam färbt sich die alkalische, bräunlich gefärbte Lösung auf Zusatz von Salzsäure kirschrot (10), eventuell wird ein Farbstoff ausgefällt, der sich in Alkohol mit roter Farbe und bläulicher Fluorescenz löst (empfindliche Reaktion auf Naringin).

Eigenschaften. Weiße Nadeln. Aus Wasser umkrystallisiert enthält Naringin 8 Mol. Krystallwasser, F. 82°, nach dem Trocknen bei 110° enthält es 2 Mol. Krystallwasser, F. 171°. In Wasser von 20° löslich im Verhältnis 1 : 8000 zu einer stark bitterschmeckenden Lösung (173), in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heißem sehr leicht löslich. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung dreht das polarisierte Licht nach links.

$[\alpha]_D^{19} = -82{,}11^0$ (6).

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 60.

5. Naringenin.

$C_{15}H_{12}O_5$.

5, 7, 4'-Trioxyflavanon (137, 15, 6).

Darstellung. 1. Zur Gewinnung des Naringenins aus dem Glucosid wird Naringin mit siedender verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das in Wasser unlösliche Aglucon kocht man zur Reinigung gründlich mit Wasser aus und krystallisiert es wiederholt aus verdünntem Alkohol um.

2. Aus der Baumrinde der Pfirsiche läßt sich Naringenin durch Extraktion mit kaltem Methylalkohol gewinnen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels unterwirft man den Rückstand der Wasserdampfdestillation und schüttelt die von geringen Mengen farblosen, klaren ätherischen Öls befreite wäßrige Lösung mit Äther aus. Die aus der ätherischen Lösung erhaltene klebrige Substanz gibt beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure farblose Krystallnadeln von Naringenin (149).

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 61. Alkalische und ammoniakalische Naringeninlösungen werden durch Säuren und durch Kohlendioxyd gefällt. Natriumamalgam führt Naringenin in einen Farbstoff über, der aus alkalischer Lösung durch Säuren ausgefällt wird und der sich in Alkohol mit roter Farbe und bläulicher Fluorescenz löst. In Gegenwart von Palladium läßt sich Naringenin in alkoholischer Lösung zu Phloretin hydrieren (112). Beim Erhitzen mit konzentriertem Kali zerfällt es in Phloroglucin und p-Cumarsäure. Behandlung mit kaltem Acetanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure führt zum krystallinischen Triacetylderivat, $C_{21}H_{18}O_8$ (F. 53—55°), das mit Ferrichlorid keine, aber mit Magnesium und Salzsäure tiefrote Färbung gibt (6). Durch sechsstündiges Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat wird ein Tetraacetat erhalten, das auch mit Magnesium und Salzsäure keine Färbung gibt, gelbliche, krystallinische Substanz aus Alkohol, F. 133—136°. Mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim, $C_{15}H_{13}O_5N + H_2O$, Nadeln aus verdünntem Alkohol, F. 231° (SHINODA, SATO [143]), 233° (SHINODA, UYEDA [149]).

Eigenschaften. Aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln oder perlmutterglänzende, farblose Blättchen, geruch- und geschmacklos. F. 247° (ROSENMUND), 248° (ASAHINA, UYEDA), 251° (SHINODA, SATO). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 61.

6. Isosakuranetin (142).
Syn. Kikokunetin (52, 140, 53).
$C_{16}H_{14}O_5$.
5, 7-Dioxy-4′-methoxyflavanon.

Darstellung (53). Je 50 g der lufttrockenen Blüten von Pseudaegle trifoliata Makino werden mit ca. 800 cm³ 50 proz. Alkohols während 2 Stunden unter Rückfluß auf einem siedenden Wasserbade erhitzt. Man wiederholt diese Extraktion ein zweites Mal, vereinigt die gelblichbraunen Auszüge und verdunstet den Alkohol im luftverdünnten Raum. Die auf 1/2 bis 1/3 Volumen eingeengte Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt (bis zu 3 %) und durch halbstündiges Kochen hydrolysiert. Beim Erkalten trübt sich die Lösung, und es scheidet sich beim Stehen über Nacht eine schwarzbraune, harzige Substanz aus. Man saugt sie ab, wäscht sie mit Wasser, löst sie nach dem Trocknen in ca. 100 cm³ heißen 96proz. Alkohols auf und kocht sie während 1 Stunde mit etwas Tierkohle. Aus der heißfiltrierten und auf das halbe Volumen eingeengten alkoholischen Lösung scheiden sich allmählich weiße Nädelchen ab. Sie werden nach zweitägigem Stehenlassen der Lösung abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 0,2 g oder ca. 0,4 % des Ausgangsmaterials. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol (zuerst mit Hilfe von Tierkohle) wird die Substanz rein erhalten. 600 g lufttrockene Blüten ergeben insgesamt 2 g reine Substanz.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 62. Werden Isosakuranetinkrystalle in konzentrierte Salpetersäure geworfen, so färben sie sich azurblau und gehen sofort mit blauer Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit tritt Verfärbung ein. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystallmasse gelb und löst mit tiefgelber Farbe (53).

Triacetylderivat, Triacetylisosakuranetein, $C_{22}H_{20}O_8$, Spießchen, F. 114—115°.

Dibenzoylderivat, $C_{30}H_{22}O_7$, Nadeln, F. 143°.

Monomethyläther, $C_{17}H_{16}O_5$, Nadeln, F. 117—118°, identisch mit Sakuranetinmonomethyläther.

Monoäthyläther, $C_{18}H_{18}O_5$, Nadeln, F. 115°.

Eigenschaften. Farblose Nadeln. F. 193—194° (SHINODA, SATO), 194—195° (HATTORI). Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, Benzin und Petroläther. In kaltem Methyl- und Äthylalkohol beinahe unlöslich, in heißem leichter löslich.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 62.

7. Matteucinol (93, 43).
$C_{18}H_{18}O_5$.
5, 7-Dioxy-6, 8-dimethyl-4′-methoxyflavanon.

Darstellung. Siehe Desmethoxymatteucinol S. 881. Das leichter lösliche Matteucinol wird aus den Mutterlaugen des Desmethoxymatteucinols gewonnen.

570 g Stengel von Matteucia orientalis lieferten bei dreimaligem Extrahieren mit Aceton 11 g eines festen Extraktes (Ausbeute ca. 2 %). Daraus wurden durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0,5 g Matteucinol gewonnen.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 63. Die Kalischmelze des rohen Matteucinols (Gemisch mit der Desmethoxyverbindung) bei 150—160° liefert neben p-Methoxyzimtsäure und 2, 4-Dimethylphloroglucin (F. 161—162°) eine gelbe, mit Desmethoxymatteucinol isomere Verbindung, die mit Magnesium und Salzsäure keine Farbreaktion gibt und daher zweifellos das entsprechende Chalkon darstellt. Aus Methylalkohol gelbe Krystalle, F. 169—170°. Mit Ferrichlorid grünlichgrau, auf Zusatz von Soda violett. Schwefelsäurelösung rot. Mit Diazomethan gibt Matteucinol in ätherischer Lösung den Methyläther 5-Oxy-6, 8-dimethyl-7, 4′-dimethoxyflavanon, $C_{19}H_{20}O_5$, beinahe farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 100°. Mit Ferrichlorid in Alkohol grün.

Eigenschaften. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 174°. In organischen Lösungsmitteln ähnlich löslich wie Desmethoxymatteucinol. Bildet mit Desmethoxymatteucinol Mischkrystalle, F. 165—168°.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 63.

8. Sakuranin.
Glucosid des Sakuranetins.

5, 4'-Dioxy-7-methoxyflavanon-5-glucosid.

Darstellung. 1. Man extrahiert die zerkleinerte Rinde von Prunus yedoensis MATSUMURA (2, 14) zweimal mit siedendem Wasser, in dem etwas Calciumcarbonat suspendiert ist, engt den Auszug bis zur Extraktkonsistenz ein und kocht je 300 g der dunkelbraunen Masse mit der zehnfachen Menge Wasser aus. Die noch über 90° heiße Abkochung wird mit 50 cm³ Aluminiumsubacetatlösung versetzt. Man läßt den reichlichen, schmutzig braunen Niederschlag rasch absitzen und filtriert, sobald die darüber befindliche Flüssigkeit ganz klar geworden ist, möglichst schnell durch ein mit heißem Wasser benetztes Faltenfilter ab. Das klare, goldgelb bis gelbbraun gefärbte Filtrat wird etwa 2 Tage zur Krystallisation stehengelassen. Dann filtriert man den ausgeschiedenen flockigen oder zu Krusten vereinigten Niederschlag ab, wäscht ihn wiederholt mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn langsam. Die nur wenig gefärbten Rohkrystalle werden zur Reinigung zunächst aus verdünntem Alkohol, dann noch zweimal aus siedendem, absolutem Alkohol oder aus mit Wasser gesättigtem Essigester umkrystallisiert. Ausbeute an Rohglucosid 1—3 g pro 100 g Extrakt.

2. In einer neueren Arbeit (14) empfehlen ASAHINA, SHINODA und INUBUSE zur Darstellung von Sakuranin von der Wurzelrinde von Prunus serrulata LINDL. var. albida MAKINO subv. speciosa MAKINO auszugehen. Sie extrahieren die frische Rinde mit Methylalkohol, konzentrieren den Auszug, erhitzen den erhaltenen dünnen Sirup mit der zwanzigfachen Menge Wasser und versetzen die heiße Lösung mit basischer Aluminiumacetatlösung. Der ausgefällte Gerbstoffniederschlag wird abfiltriert, und aus dem Filtrat scheidet sich das Rohsakuranin beim Stehen allmählich in feinen Nadeln aus (1,8 % der Rinde). Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 64. Verdünnte Säuren sowie Kohlendioxyd scheiden Sakuranin aus alkalischer und ammoniakalischer Lösung wieder krystallinisch ab. Rauchende Salpetersäure gibt anfangs eine schmutzig grüne, nach einiger Zeit in Indigoblau übergehende Färbung. Erhitzt man Sakuranin mit Natriumamalgam und Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so fällt ein flockiger Niederschlag aus, der sich in Alkohol mit roter Farbe löst. Nach ASAHINA, NAKAGOME und INUBUSE (10) entsteht beim Ansäuern mit Salzsäure keine Fällung, sondern eine kirschrote Färbung der Lösung. Durch heiße Barytlösung wird Sakuranin im Wasserstoffstrom in p-Oxybenzaldehyd und ein Glucosid $C_{15}H_{20}O_9$ gespalten. Dieses zerfällt bei weiterer Hydrolyse in Glucose und Phloracetophenon-4-monomethyläther. Oxim, $C_{22}H_{25}O_{10}N$, Nadeln aus Alkohol, F. 110°, mit konzentrierter Salpetersäure grün.

Eigenschaften. Aus heißem absolutem Alkohol, mäßig verdünntem Alkohol oder mit Wasser gesättigtem Essigester krystallisiert Sakuranin wasserfrei, feine Nadeln von glänzend weißer Farbe und bitterem Geschmack. F. 212°. Sehr leicht löslich in 50—60proz. Alkohol und Pyridin, schwerer löslich in stärkerem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisiert es in Form von feinen Nadeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 190° zusammensintern und bei 207° schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf 100° geben sie alles Krystallwasser ab. Die alkoholische Lösung des Sakuranins ist linksdrehend, ebenso die Lösung in Aceton.

$[\alpha]_D^{23} = -106,6^0$ (in Aceton).

9. Sakuranetin.

5, 4'-Dioxy-7-methoxyflavanon (14, 143).

Darstellung. Zur Gewinnung des Aglucons eignen sich die beim Umkrystallisieren des Sakuranins erhaltenen Mutterlaugen. — Das Glucosid wird durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (5proz.) in Traubenzucker und Sakuranetin gespalten. Es

entsteht hierbei ein gelblich gefärbter, öliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Man filtriert ihn ab, wäscht gut mit Wasser aus und löst das getrocknete, gelb- bis braungefärbte Spaltungsprodukt in Äther auf. Die Lösung wird zur Entfärbung einige Zeit mit Tierkohle digeriert und dann der Krystallisation überlassen. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle nochmals aus Äther oder besser aus Benzol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 65. Verdünnte Säuren sowie Kohlendioxyd scheiden Sakuranetin aus alkalischer und ammoniakalischer Lösung wieder ab. Konzentrierte Salzsäure wird von Sakuranetin nicht gefärbt, rauchende Salpetersäure gibt sofort eine tief indigoblaue Färbung, die allmählich in Violett übergeht. Beim Erhitzen mit Natriumamalgam und Wasser und Ansäuern der abfiltrierten Flüssigkeit mit Salzsäure entsteht ein in Alkohol mit roter Farbe löslicher Niederschlag. Sakuranetinoxim, $C_{16}H_{15}O_5N$, Nadeln mit $2H_2O$ aus verdünntem Alkohol, Sintern gegen 110°, F. 120°, wasserfrei aus absolutem Alkohol, F. 195—196° (Zersetzung).

Eigenschaften. Aus Äther oder Benzol wasserfrei, aus verdünntem Alkohol farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln. F. 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester und Pyridin, schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Krystallisiert aus siedendem Wasser oder stark verdünntem Alkohol in feinen, filzigen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. F. gegen 70° unter Abgabe von Krystallwasser.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 65.

10. Butin.

$C_{15}H_{12}O_5$.

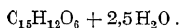
7, 3′, 4′-Trioxyflavanon.

Darstellung. Man extrahiert 1 kg der Blüten von Butea frondosa während 6 Stunden mit siedendem Wasser, erhitzt zur Zersetzung des Glucosides eine weitere Stunde mit 50 cm³ Schwefelsäure und filtriert heiß von einem geringen, schmierigen Niederschlag ab. Beim Stehen über Nacht scheidet sich etwas teerige Substanz aus. Man filtriert sie ab, engt das Filtrat während 3 Stunden auf dem Wasserbad ein und trennt es von der neuerdings ausgeschiedenen klebrigen, schwarzen Masse. Nach einigen Tagen scheiden sich dann beim Stehen Butinkrystalle ab, im Durchschnitt in einer Ausbeute von 2%. Man nimmt sie zur Reinigung in wenig Alkohol auf, vermischt die Lösung mit Äther und wäscht sie zur Entfernung teeriger Substanzen mit Wasser. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand in heißem Alkohol gelöst und die Lösung mit ganz wenig heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Butin in Krystallen aus.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 66. Fällt aus alkalischer Lösung bei sofortigem Ansäuern wieder unverändert aus. Gibt mit Kaliumacetat kein Salz. In Gegenwart von Pyridin lassen sich 3 Acetyl- (F. 123—125°) oder Benzoylgruppen (F. 155—157°) einführen. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht das isomere Butein.

Eigenschaften. Butin krystallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, aus heißem Wasser in hellgelben Blättchen oder Nadeln mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser. Das lufttrockene Produkt enthält gewöhnlich $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 160° entweicht. F. 224—226°. In Wasser ziemlich schwer löslich. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Essigsäure und unlöslich in Benzol.

11. Eriodictyol.

$C_{15}H_{12}O_6 + 2{,}5\,H_2O$.

5, 7, 3′, 4′-Tetraoxyflavanon (144, 145).

Darstellung. Siehe Homo-eriodictyol S. 889. Zur Gewinnung des Eriodictyols säuert man nach dem Abfiltrieren des Homo-eriodictyolnatriums die Sodalösung an, schüttelt sie mit Äther aus und krystallisiert das Rohprodukt zuerst aus Alkohol und dann aus 70 proz. Essigsäure um.

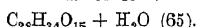
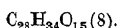
Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 67. Alkalische und sodaalkalische Eriodictyollösungen sind zuerst beinahe farblos, nehmen aber unter Aufnahme von Sauerstoff rasch eine tiefbraune Färbung an. Nach Reduktion mit Natriumamalgam in wäßriger Lösung fällt beim Ansäuern ein tiefviolettroter Niederschlag aus. Seine violettrote alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid blau gefärbt (10).

Eigenschaften. Nach POWER und TUTIN rehfarbene Tafeln, nach SHINODA und SATO farblose Nadeln aus verdünnter Essigsäure (145). F. 267°. Die Krystalle enthalten 2,5 Mol. Wasser, wovon 1,5 schon über Schwefelsäure abgegeben werden. Löslich in Äther, wenig löslich in heißem Alkohol und in Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich oder sehr wenig löslich in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

12. Hesperidin.

Glucosid des Hesperitins.

$C_{28}H_{34}O_{15}$ (8).

$C_{28}H_{34}O_{15} + H_2O$ (65).

5, 7, 3'-Trioxy-4'-methoxyflavanon-7-rhamnoglucosid.

Darstellung. E. HOFFMANN, FERD. TIEMANN und W. WILL empfehlen, zur Gewinnung des Hesperidins von getrockneten, unreifen, bitteren Orangen auszugehen. Sie extrahieren die grobgepulverten Früchte (Poma aurantii immaturi) so lange mit kaltem Wasser, als in den wäßrigen Auszügen durch Bleiacetat noch eine Fällung hervorgerufen wird, und extrahieren sie dann noch weiter mit einer Mischung aus gleichen Volumina Wasser und Alkohol, der sie 1—2 % ihres Gewichtes an Natriumhydroxyd zusetzen. Sobald die verdünnte alkoholische Natronlauge sich nicht mehr färbt, ist die Extraktion beendigt. Man kann sie beschleunigen, indem man die stark aufgequollene Masse wiederholt durch scharfes Abpressen von der aufgesogenen Lösung befreit. Das aus den alkoholischen Auszügen durch verdünnte Mineralsäuren gefällte rohe Hesperidin wird zur Entfernung von färbenden Verunreinigungen mit nicht zu kleinen Mengen 90 proz. Alkohols ausgekocht; die fast farblose Masse wird dann bei gewöhnlicher Temperatur in stark verdünnter Alkalilauge, der man eine kleine Menge Alkohol zugesetzt hat, gelöst und aus dieser Lösung durch Einleiten eines sehr langsamen Kohlendioxydstromes wieder gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag besteht dann aus reinem Hesperidin.

Siehe auch H. BRUNSWIK (33).

O. TUNMANN (161) reinigt das Rohprodukt durch Auflösen in einem Gemisch von drei Teilen Alkohol und sieben Teilen Wasser unter Zusatz der zur Lösung erforderlichen Menge Natronlauge und durch Fällen der Lösung mit Kohlendioxyd.

KING und ROBERTSON (65) gehen zur Reindarstellung von Hesperidin vom käuflichen Merck-Präparat aus und waschen dieses, zur Entfernung von Verunreinigungen, die mit alkoholischem Ferrichlorid Purpurfärbung geben, mit heißem Wasser. Sie extrahieren das gewaschene Produkt in einem SOXHLET-Apparat mit 95 proz. Methylalkohol und krystallisieren das Glucosid aus Methylalkohol oder Essigsäure um.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 68. Wird Hesperidin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch Salzsäure aus der filtrierten Lösung ein Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol mit rotvioletter Farbe löst, eventuell entsteht beim Sättigen der alkalischen, bräunlich gefärbten Lösung mit Kohlendioxyd oder Salzsäure keine Fällung, sondern nur eine violettrote Färbung (10). Mit Bariumhydroxyd hydrolysiert liefert Hesperidin Isoferulasäure (F. 228°) und ein amorphes Glucosid, wahrscheinlich Phloroglucinrhamnoglucosid (8). Verdampft man es mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne, übersättigt dann mit Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig, so treten charakteristische Färbungen von Rot zu Violett auf. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt Hesperidin in Phloroglucin und Hesperitinsäure, eventuell Protocatechusäure. Gibt man zu seiner Suspension in Acetanhydrid 1 Tropfen Schwefelsäure und gießt die Lösung nach Zusatz von Natriumacetat in Wasser, so erhält

man das Diacetylderivat, $C_{32}H_{38}O_{17}$, Nadeln aus Eisessig und Wasser, F. 142 bis 143°. Dieses gibt mit Ferrichlorid keine Färbung, aber mit Magnesium und Salzsäure Violettfärbung. $[\alpha]_D^{21} = -32,9^0$ (8).

Mikrochemischer Nachweis von Hesperidin im lebenden Hautgewebe von Anthurium Binotii LINDEN siehe H. BRUNSWIK (33). Siehe auch G. KLEIN (72).

Eigenschaften. Farblose, mikroskopische Nadeln. F. 251—252° (KING, ROBERTSON), 252° (TUNMANN). Bei 254° Zersetzung. Geschmacklos, hygroskopisch, an der Luft etwas zusammenbackend. Leicht löslich in Pyridin, langsam löslich in siedendem Eisessig und Anilin. Unlöslich in Äther, Ätheralkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, nur spurenweise löslich in Wasser, Alkohol und Essigester.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 68.

13. Hesperitin.

$C_{16}H_{14}O_6$.

5, 7, 3'-Trioxy-4'-methoxyflavanon (15, 5, 6).

Darstellung. Zur Gewinnung des Hesperitins erhitzt man einen Teil Hesperidin mit fünf bis sechs Teilen eines Gemisches aus gleichen Volumina Wasser und Alkohol, das 2 % Schwefelsäure enthält, in geschlossenem Gefäß auf 115—120°. Man fällt das Hesperitin mit Wasser aus, löst es nach gründlichem Auswaschen in Alkohol und versetzt zur Entfernung aller färbenden Verunreinigungen mit Bleiacetat. Nach dem Abfiltrieren des Bleiniederschlages fügt man bis zur deutlich sauren Reaktion Essigsäure hinzu und fällt aus der zweckmäßig erwärmten Lösung durch allmählichen Zusatz von heißem Wasser die reine Verbindung aus.

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 69. Wird Hesperitin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch Salzsäure aus der filtrierten Lösung ein Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol mit rotvioletter Farbe löst. Hesperitin verbindet sich mit alkoholischem Kalium- und Natriumacetat zu farblosen Nadeln (z. B. $(C_{16}H_{14}O_6)_2CH_3COOK$), die bei Behandlung mit siedendem Wasser unter Regenerierung von Hesperitin zerfallen. Mit Natron- und Kalilauge gibt es bei 100° Phloroglucin und Hesperitin- oder Oxymethoxyzimtsäure, $CH_3O \cdot C_9H_7O_3$ (Isoferulasäure). — Triacetylhesperitin, $C_{22}H_{20}O_9$ (15). Mit kaltem Acetanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure. Aus Alkohol-Eisessig krystallinisch, Sintern bei 75°, F. 80—82°. Keine Färbung mit Ferrichlorid, violettrot durch Magnesium und Salzsäure. — Tetraacetylverbindung (Tetraacetylhesperitein) oder 3, 2', 4', 6'-Tetraacetoxy-4-methoxychalkon, $C_{24}H_{22}O_{10}$. Aus Hesperitin und siedendem Acetanhydrid (6 Stunden). Aus Alkohol-Eisessig krystallinisch, gelblich, F. 127°. Keine Färbung mit Ferrichlorid oder Magnesium und Salzsäure. — Oxim, $C_{16}H_{15}O_6N$, Nadeln oder Platten, F. 229—230° (Zersetzung); mit Ferrichlorid dunkelviolett (141).

Eigenschaften. Gelbe Tafeln aus Essigester, F. 224° (TUTIN); weiße, atlasglänzende Blättchen, Schwarzfärbung bei 224°, F. 226° (unter Zersetzung) (TIEMANN, WILL); aus verdünntem Alkohol farblose Platten, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, F. 227—228° (SHINODA, KAWAGOYE). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in Chloroform und Benzol. Schmeckt intensiv süß.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 69.

(Von Botanikern und Pharmakognosten (siehe TUNMANN und ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl., S. 621ff. Berlin 1931) wurden neben Hesperidin, Naringin, Diosmin u. a. in sehr vielen Pflanzen „hesperidinähnliche Stoffe" gefunden. Sie liegen als Glucoside meist in der Oberhaut von Blättern und Blüten, aber auch in Rinden, Rhizomen usw. (auch in den Staubfadenhaaren von Verbascum) in konzentrierter Lösung vor, aus der sie beim Trocknen oder bei Zutritt von

Wasser, Alkohol, Aceton, Glycerin und Chloralhydrat in gelblichen Sphärokrystallen und Nadelbüscheln ausfallen. Sie sind in verdünnten Laugen mit tiefgelber Farbe löslich; der Rückstand hiervon wird mit konzentrierter Schwefelsäure violett. Schwefelsäure löst die Krystallmassen ebenfalls mit gelber Farbe. Sie dürften ähnlich wie die Flavonole als Lichtfilter fungieren.)

14. Homo-eriodictyol.

$C_{16}H_{14}O_6$.

5, 7, 4′-Trioxy-3′-methoxyflavanon (144, 145).

Darstellung. Die Blätter von Eriodictyon glutinosum BENTH. werden mit Alkohol extrahiert, der Auszug wird eingeengt und zur Entfernung flüchtiger Bestandteile mit Wasserdampf destilliert. Hierauf trennt man die im Destillationskolben zurückbleibende wäßrige Lösung von dem ausgeschiedenen großen Harzkuchen ab, extrahiert sie mit Äther und schüttelt den ätherischen Auszug mit Sodalösung gut durch. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich dann die Natriumverbindung des Homo-eriodictyols krystallinisch aus. Man filtriert sie ab, reinigt sie durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, setzt mit Eisessig das Homo-eriodictyol in Freiheit und krystallisiert es aus 70proz. Essigsäure um. Siehe auch (100).

Nachweis. Siehe Tabelle 3, S. 916, Nr. 70. Das Natriumsalz ist schwer löslich und scheidet sich bei Behandlung der ätherischen Lösung mit Sodalösung sofort krystallinisch ab. Nach der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßriger Lösung fällt beim Ansäuern ein tiefviolettroter Niederschlag aus, der nach dem Reinigen tiefviolettrote Nadeln bildet, F. 255° (unter Zersetzung). Seine violettrote alkoholische Lösung wird durch Spuren von Ferrichlorid rot gefärbt (10). Beim Kochen mit wäßriger Kalilauge wird Homo-eriodictyol in Phloroglucin und Ferulasäure (m-Methoxy-p-oxyzimtsäure, F. 170°) gespalten. In essigsaurer Lösung bildet es ein Phenylhydrazon, $C_{16}H_{14}O_5$ ($N \cdot NHC_6H_5$), aus Alkohol gelbe Krystalle, F. 184—186°. Homo-eriodictyol-oxim, $C_{16}H_{15}O_6N$, Blättchen aus Alkohol, F. 224° (144).

Eigenschaften. Aus verdünnter Essigsäure nach POWER und TUTIN gelbliche Tafeln, F. 223°, nach SHINODA und SATO farblose Blättchen (145), F. 224—225°. Wenig löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol.

E. Isoflavone.

1. Daidzin (164).

Glucosid des Daidzeins.

$C_{21}H_{20}O_9 + 1{,}5\ H_2O$.

7, 4′-Dioxy-isoflavon-7-glucosid.

Darstellung. Siehe Genistin, S. 890, und E. WALZ (164). Seine Trennung vom Genistin und Isolierung beruht auf seiner etwas größeren Löslichkeit in heißem Wasser und wäßrigem Alkohol.

Werden die vereinigten methylalkoholischen Mutterlaugen von der Genistinreindarstellung auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft, so destilliert hauptsächlich der Alkohol ab, und aus der warmen wäßrigen Lösung fällt unreines Genistin aus, erkennbar an Krystallform und gelber Fluorescenz. Es wird rasch abfiltriert. Läßt man nun das erkaltete Filtrat einige Zeit stehen, so krystallisiert das Daidzin in langen, schmalen, fast farblosen Prismen langsam aus. Man löst die Krystalle zu ihrer Weiterreinigung in heißem Wasser und beobachtet diese Lösung beim Erkalten genau. Von etwa 80° an beginnen sich kleine schillernde Blättchen auszuscheiden (Genistin), bei 65° ist die Hauptmenge abgesetzt, und es fangen auch die Nadeln an auszukrystallisieren (Daidzin). Man filtriert rasch durch ein schnell laufendes Filter und stellt das Filtrat zum Erkalten und Krystallisieren beiseite. Durch

mehrmalige Wiederholung dieser Operation wird das Daidzin in langen, fast farblosen Nadeln erhalten, die unter dem Mikroskop einheitlich erscheinen. Ausbeute: 10 kg Sojaschrot ergaben etwa 0,7 g Daidzin.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 71. Konzentrierte Salzsäure löst mit intensiv citronengelber Farbe. Acetylderivat, F. 203°. Benzoylderivat, F. 145—150°. Monomethyl-daidzin, aus 75proz. Alkohol rein weiße, glänzende Krystalle, F. 206°.

Eigenschaften. Krystallisiert aus Wasser in beinahe zentimeterlangen, äußerst dünnen und fast farblosen Prismen. F. 234—236° unter leichter Zersetzung. Zeigt unter der Analysenquarzlampe keine Fluorescenz. Optisch aktiv, $[\alpha]_D^{20} = -36{,}4^0$ in 0,02-normaler Kalilauge.

2. Daidzein (164).

$C_{15}H_{10}O_4$.

7, 4′-Dioxy-isoflavon.

Darstellung. Die hydrolytische Spaltung des Daidzins wird am besten durch dreistündiges Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß durchgeführt. Man verdünnt die klare Spaltlösung mit Wasser, nimmt das Aglucon in Äther auf und reinigt den krystallisierten Ätherrückstand durch Umkrystallisieren aus 50proz. Alkohol.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 72. Spaltung mit 30proz. Kalilauge führt zu Ameisensäure und [2, 4-Dioxyphenyl]-[4′-oxybenzyl]-keton. Diacetyl-daidzein, aus Alkohol rein weiße Nadeln, F. 182°. Monomethyl-daidzein, aus wäßrigem Methylalkohol F. 251°. Dimethyl-daidzein, aus Alkohol rein weiße Krystalle, F. 154°.

Eigenschaften. Aus 50proz. Alkohol ganz schwach gelb gefärbte Prismen, bei 300° stark braun, F. 315—320°.

3. Genistin (164).

Glucosid des Genisteins.

$C_{21}H_{20}O_{10}$.

5, 7, 4′-Trioxy-isoflavon-7-glucosid.

Darstellung. E. WALZ (164) empfiehlt, das aus den Sojabohnen (in Japan „Daidzu" genannt) mit 90proz. Methylalkohol extrahierbare Substanzgemisch mit Aceton zu behandeln, vom Nichtgelösten abzutrennen, das Aceton zu verdampfen und nach Entfernung der ätherlöslichen Bestandteile das abgeschiedene, noch sehr unreine Gemisch der Rohglucoside durch sorgsame fraktionierte Krystallisation (Analysenquarzlampe, Mikroskop) zu zerlegen.

Im Näheren verfährt er folgendermaßen: 10 kg entöltes hellfarbenes Sojaschrot der Hansamühle, Hamburg, werden bis zur Grießfeinheit gemahlen und in einem Rührkessel von 50 l Inhalt unter Rückfluß während 5—6 Stunden mit 15 l siedendem 90 proz. Methylalkohol extrahiert. (Verarbeitung von kleineren Mengen [1 kg] siehe E. WALZ a. a. O. S. 121). Das abgetrennte Sojamehl wird in einer Presse scharf abgepreßt und zur vollständigen Extraktion noch vier weitere Male in derselben Weise behandelt. Man engt die vereinigten methylalkoholischen Auszüge ein, zum Schluß unter vermindertem Druck, und verreibt den zurückbleibenden zähflüssigen Sirup so lange mit Aceton, bis sich die unlöslichen Teile als schweres Pulver abgesetzt haben, das durch Zentrifugieren von der Acetonlösung getrennt werden kann. Hierbei ist zu beachten, daß keine Glasgefäße verwendet werden können, da das abgeschleuderte feste Gut eine steinharte zusammengebackene Masse darstellt, die aus den Zentrifugengefäßen herausgemeißelt werden muß. Die zuvor erhaltene Acetonlösung wird auf dem Wasserbad bis zu einem wäßrigen braunen Sirup eingedampft, worauf sich beim Erkalten am Boden des Gefäßes helle, körnige Aggregate abscheiden, während eine dunkelbraune Ölschicht obenauf schwimmt. Man nimmt sie in Äther auf, trennt die hellen Partikel der wäßrigen Schicht, die in der Hauptsache aus rohem Genistin bestehen, durch Zentrifugieren ab, schlämmt sie mehrmals in Wasser auf und sammelt sie wieder durch Zentrifugieren. Das rohe Genistin wird nun in 75proz. siedendem Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und zur Krystallisation auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die abgeschiedenen dünnen,

blaßgelb gefärbten Blättchen werden zur weiteren Reinigung noch mehrmals in der gleichen Weise behandelt. Die schließlich erhaltene Menge unter dem Mikroskop einheitlich krystallisierender Substanz beträgt etwa 6 g. Durch Aufarbeitung der wäßrigen Zentrifugate (siehe im Original) und aller nachfolgend erhaltenen Krystallfraktionen werden weitere 9 g gewonnen, so daß die Gesamtausbeute aus einem 10-kg-Versuch etwa 15 g krystallisierte Substanz beträgt. Siehe auch Daidzin, S. 889.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 73. Aus einer alkalischen Genistinlösung kommt Genistin bei baldigem Ansäuern wieder unverändert krystallin heraus. In konzentrierter Salzsäure ist Genistin schon bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich mit intensiv citronengelber Farbe; aus der anfangs klaren Lösung wird es beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. Hexaacetylgenistin, aus Alkohol klein ausgebildete dünne Prismen, F. 188°. Hexabenzoylgenistin, aus Benzol + Petroläther mikrokrystallines, rein weißes Pulver, F. 132°. Trimethylgenistin, F. 200—205° unter erheblicher Zersetzung.

Eigenschaften. Aus Alkohol äußerst dünne, rechtwinkelige Blättchen von hohem Glanz, die etwas zusammengeschichtet deutlich gelb gefärbt erscheinen. F. 254—256° unter schwacher Zersetzung (Bräunung) und Gasentwicklung. In Äther unlöslich. Leuchtet unter der Analysenquarzlampe schön orangefarben auf; seine Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Optisch aktiv, zeigt bei einer Konzentration von 0,5% in 0,02-normaler Natronlauge die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{21} = -27,7^\circ$.

4. Genistein.

Syn. Prunetol (20, 21).

$C_{15}H_{10}O_5$.

5, 7, 4′-Trioxy-isoflavon (22).

Darstellung. Aus dem wäßrigen Auszug des Färberginsters wird das Luteolin durch Bleiacetat gefällt. Ammoniak fällt aus der Mutterlauge in der Hitze einen flockigen, gelben Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und durch heiße verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Man äthert das Filtrat des abgeschiedenen Bleisulfates aus, destilliert den Äther ab und wäscht den bräunlichgefärbten krystallisierten Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt in siedendem Eisessig aufgelöst, die braungefärbte Lösung wird mit Tierkohle behandelt und bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Stehen über Nacht scheidet sich dann eine halbfeste Krystallmasse von Nadeln aus, die mit wenig Eisessig und dann mit Wasser gewaschen werden. Zur Entfernung der letzten Spuren von Luteolin wird die alkoholische Lösung mit wenig Bleiacetat versetzt. Man filtriert, setzt Eisessig zu, konzentriert die Lösung und verdünnt mit siedendem Wasser. Beim Abkühlen scheiden sich lange, glänzende Nadeln aus, die noch schwach braun gefärbt sind. Zur völligen Reinigung stellt man das Acetylderivat dar und verseift dieses.

Nach E. Walz (164) läßt sich Genistein aus Genistin gewinnen, indem man 2 g Glucosid mit 45 cm³ Methylalkohol und 10 cm³ konzentrierter Salzsäure während 3—4 Stunden am Rückflußkühler kocht. Die leicht gelbliche, klare Spaltlösung wird im Scheidetrichter mit Wasser verdünnt und das ausfallende Aglucon in Äther aufgenommen. Äthertrockenrückstand 1,19 g kaum gefärbtes Genistein.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 74. Verdünnte Mineralsäuren fällen das Genistein aus seiner alkalischen Lösung wieder unverändert aus. Beim Stehenlassen nimmt die alkalische Lösung Sauerstoff aus der Luft auf und bräunt sich von der Oberfläche her allmählich. Genistein löst sich in kalter Salpetersäure (d = 1,42) mit stumpfer, brauner Farbe, in konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich. Die Alkalispaltung erfolgt leicht und glatt mit 30proz. Kalilauge und führt zu Ameisensäure, Phloroglucin und p-Oxyphenylessigsäure. Triacetylgenistein, aus Alkohol rein weiße Nadelbüschel, F. 197—201° (Perkin, Newbury), 200—202° (Walz), 205° (Finnemore). Tribenzoylgenistein, aus Benzol rein weiße kleine Krystalle, F. 239° (Walz). Dimethylgenistein, 5-Oxy-7, 4′-methoxy-isoflavon, aus Alkohol farblose Nadeln, F. 137—139° (Perkin,

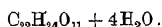
HORSFALL), 139—140° (WALZ), 140—142° (BAKER, ROBINSON), 145° (FINNEMORE).

Histochemischer Nachweis nach G. KLEIN siehe S. 880.

Eigenschaften. Aus verdünntem Alkohol lange, glänzende, farblose Nadeln, die bei 284° unter Rotfärbung weich werden, F. 290—291° (BAKER, ROBINSON), 291—293° (PERKIN, HORSFALL). Aus Äther gedrungene, aus 50proz. Alkohol schöne, groß ausgebildete, nur wenig gelblich gefärbte, schmale Prismen, bei 290° beginnende Bräunung, F. 296—298° unter Zersetzung (WALZ). Wenig löslich in Eisessig und kaltem Alkohol (PERKIN, NEWBURY), leicht löslich in Alkohol (WALZ), beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. Zeigt unter der Analysenlampe keine Fluorescenz.

5. Prunitrin.

Glucosid des Prunetins.

$C_{22}H_{24}O_{11} + 4H_2O$.

5, 4'-Dioxy-7-methoxy-isoflavonglucosid oder 5, 7-Dioxy-4'-methoxy-isoflavon-7-glucosid (nach ROBINSON). Siehe BAKER (18).

Darstellung. Extrahiert man die Rinde einer Prunusart, die anscheinend mit Prunus emarginata und Prunus avium verwandt ist (sie findet sich öfters an Stelle der offizinellen Rinde von Prunus serotina im Handel, siehe HOLMES bei BAKER und ROBINSON [21]), mit Alkohol, destilliert das Lösungsmittel ab und versetzt den Rückstand mit Wasser, so löst er sich darin restlos auf. Aus der wäßrigen Lösung fällt Prunetin aus; weitere erhebliche Mengen (neben anderen Substanzen) werden durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die wäßrige, mit Äther extrahierte Lösung scheidet beim Stehen ein gelbes Glucosid ab, das als Quercimeritrin identifiziert wurde; sie enthält außerdem das farblose Glucosid Prunitrin.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 75.

Eigenschaften. Aus Essigester mit etwas Wasser feine Nadeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

6. Prunetin.

$C_{16}H_{12}O_5$.

5, 4'-Dioxy-7-methoxy-isoflavon oder 5, 7-Dioxy-4'-methoxy-isoflavon (nach ROBINSON). Siehe BAKER (18).

Darstellung. Siehe beim Prunitrin. Rascher noch läßt es sich gewinnen durch kurzes Kochen eines wäßrigen Auszuges der Rinde mit Salzsäure.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 76. Wird aus alkalischer Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Das äußerst leicht zersetzliche Oxoniumsalz mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt beim Waschen mit Eisessig vollständig, beim Waschen mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig nur zum Teil.

Eigenschaften. Aus siedendem Alkohol farblose Nadeln, F. 242°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

7. Isoflavonglucosid D der Soja hispida (WALZ [165]).

Glucosid des Isoflavons D.

Dioxymethoxy-isoflavon-glucosid (?).

Darstellung. Siehe Genistin, S. 890 und (165). Läßt man nach Abtrennung vom rohen Genistin die vereinigten wäßrigen Zentrifugate unter Äthersättigung 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so beginnt sich ein feiner heller Schlamm abzusetzen (Saponinglucoside, [illegible] durch Glucosidsubstanzen von Flavoncharakter). Nach dem Zentrifugieren

Sodalösung herausgelöst. Man fällt sie durch Ansäuern aus, trennt sie ab und krystallisiert sie aus wäßrigem Methylalkohol um. Die so erhaltene Substanz ist noch nicht rein, sondern stellt ein Gemisch mit einem anderen Glucosid (Isoflavonglucosid E ?) dar. Sie wurde direkt zu den Agluconen weiter verarbeitet.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 77.

8. Aglucon D (WALZ [165]).

Dioxymethoxy-isoflavon (?).

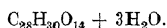
Darstellung. Durch dreistündiges Erhitzen des Glucosidgemisches (1 g) mit 25 cm³ Methylalkohol und 5 cm³ konzentrierter Salzsäure und Umkrystallisieren des erhaltenen krystallisierten Aglucongemisches (0,6 g) aus ca. 120 cm³ siedendem Methylalkohol. Es scheidet sich langsam in Form farbloser langer schmaler Prismen ab.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 78. Kochen mit 30proz. Kalilauge (5 Minuten lang) führt zu Ameisensäure und [2, 3-Dioxyphenyl]-[oxymethoxy-benzyl]-keton (?), F. 159⁰.

Eigenschaften. Aus viel Methylalkohol prächtige, lange, farblose Nadeln. F. 310⁰. In Alkohol und Äther sehr schwer löslich.

9. Pseudo-Baptisin.

Glucosid des Pseudo-Baptigenins.

$C_{28}H_{30}O_{14} + 3H_2O$.

7-Oxy-3′, 4′-methylendioxy-isoflavon-7-rhamnoglucosid (152, 151).

Darstellung. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Pseudo-Baptisins wird am besten das Baptisin purum Merck verwendet, das nach den Angaben dieser Firma einen teilweise gereinigten Extrakt der Wurzel von Baptisia tinctoria, einer nordamerikanischen Papilionacee, vorstellt. Man trägt 90 g davon in 1 l kochenden Wassers ein, erhitzt einige Minuten zum Sieden und filtriert heiß. Aus der rasch abgekühlten Lösung fällt eine geringe Menge harziger Bestandteile aus. Man filtriert sie ab, impft die Lösung mit Krystallen des reinen Glucosids an und läßt sie über Nacht im Eisschrank stehen. Besitzt man keine Pseudo-Baptisin-Krystalle, so führt auch Kratzen und nachheriges Abkühlen zum Ziele. Das Extrahieren des Baptisin purum Merck mit je 1 l siedendem Wasser wiederholt man so oft, bis sich beim Kühlen und Impfen des Auszuges keine Krystalle mehr ausscheiden. Man saugt die Niederschläge ab, engt die Mutterlaugen im Vakuum auf etwa 100 cm³ ein und erhält so eine neuerliche Ausscheidung von Krystallen. Gesamtausbeute 30 g. Das schon ziemlich reine Produkt wird durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser noch völlig gereinigt.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 79. ERDMANNS Reagens (Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure) gibt eine Grünfärbung, die schnell in Rotviolett und dann in Rotbraun übergeht. Verdünnt man mit Wasser, so wird die Lösung wieder grün. Beim Kochen mit MILLONschem Reagens tritt eine Rotbraunfärbung auf.

Eigenschaften. Aus siedendem Wasser fast farblose Kryställchen, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei 120⁰ wird das Glucosid wasserfrei und ist dann anscheinend amorph, beim Stehen an der Luft nimmt es etwa 1,5 Mol. Wasser wieder auf. Schmilzt man das getrocknete Glucosid bei 1 mm und 160⁰ durch, so tritt keine merkliche Gewichtsabnahme ein, und das erhaltene fast farblose, glasige Produkt geht beim Umkrystallisieren aus Wasser wieder in das krystallwasserhaltige Glucosid über. Die krystallwasserfreie Verbindung sintert im Vakuumröhrchen bei 140⁰, F. 148—150⁰. Erhitzt man weiter, so wird die Substanz ohne wesentliche Verfärbung bei 180—210⁰ krystallinisch, erstarrt zu fast farblosen Krystallen und schmilzt dann bei 249—251⁰ (SPÄTH, SCHMIDT) unter partieller Zersetzung zu einer nur wenig gefärbten Schmelze. F. 247—249⁰ (GORTER). In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. In

Methylalkohol leicht löslich. Nach GORTER bei Zimmertemperatur in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und verdünntem Alkohol nicht löslich, in der Siedehitze in Aceton und verdünntem Alkohol löslich, in heißem Nitrobenzol leicht löslich. Linksdrehend in methylalkoholischer Lösung.

$[\alpha]_D^{14} = -98,1^0$ (SPÄTH, SCHMIDT).
$[\alpha]_D^{21} = -101^0\,40'$ (GORTER).

10. Pseudo-Baptigenin.

$C_{16}H_{10}O_5$.

7-Oxy-3′, 4′-methylendioxy-isoflavon (152, 151).

Darstellung. Durch hydrolytische Spaltung des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.

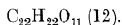
Man erhitzt das Glucosid mit verdünnter Salzsäure 5 Minuten lang zum gelinden Sieden und erwärmt dann noch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Anfangs erfolgt fast völlige Lösung, bald aber trübt sich die Flüssigkeit, und das Pseudo-Baptigenin scheidet sich als krystallinische Verbindung ab (152). Es wird aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 918, Nr. 80. Pseudo-Baptigenin wird aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge durch NaCl oder überschüssige Natronlauge als Alkalisalz ausgefällt. Es löst sich in verdünnter Kalilauge auf und fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder aus. Beim zweistündigen Kochen mit 5proz. Natron- oder Kalilauge zerfällt es in Ameisensäure und Pseudo-Baptigenetin (F. 148° [GORTER], aus verdünntem Methylalkohol F. 151° [SPÄTH, SCHMIDT]), das mit Ferrichlorid eine charakteristische Rotfärbung zeigt. Monoacetyl-Pseudo-Baptigenin, F. 173°. Monobenzoyl-Pseudo-Baptigenin, aus Essigsäureanhydrid weiße Nädelchen, F. 216°. Monomethyläther des Pseudo-Baptigenins, F. 179—180°. Monoäthyläther, F. 172°.

Eigenschaften. Aus Methylalkohol weiße Kryställchen, die im Vakuumröhrchen bei 296—298° schmelzen (SPÄTH, SCHMIDT), aus Nitrobenzol Nädelchen, F. 298° (GORTER), 298—299° (SPÄTH, LEDERER). Im Hochvakuum sublimierbar; bei 0,01 mm und 270—280° Luftbadtemperatur geht es langsam in Form weißer Kryställchen über. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Nach GORTER in kaltem Wasser, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, in siedendem 96proz. Äthylalkohol schwer löslich, in heißem Aceton und Methylalkohol wenig löslich, beim Erwärmen in Eisessig und Nitrobenzol löslich.

11. Tectoridin (121).

Glucosid des Tectorigenins.

$C_{22}H_{22}O_{11}$ (12).

5, 7, 4′-Trioxy-6-methoxy-isoflavon-glucosid.

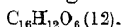
Darstellung (121). 2 kg frische, zerkleinerte Rhizome der in Japan heimischen Iris tectorum MAX. werden mit siedendem Alkohol extrahiert, die Lösung wird im Vakuum stark eingeengt und die zurückbleibende wäßrige Flüssigkeit zur Fällung von Verunreinigungen mit Bleiacetatlösung versetzt. Nach Entbleiung des Filtrates mit Schwefelwasserstoff dampft man die Lösung bis zur Sirupdicke ein und nimmt die beim Stehenlassen in der Kälte sich bildenden Krystalle in siedendem Essigester auf. Beim Verdampfen dieser Lösung werden ca. 10 g nadelförmige Krystalle erhalten, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in farblose, geschmacklose Nadeln oder Blättchen übergehen.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 920, Nr. 81.

Eigenschaften. Nadeln oder Blättchen aus Alkohol. F. 258°. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Eisessig.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 81.

12. Tectorigenin (121).

$C_{16}H_{12}O_6$ (12).

5, 7, 4'-Trioxy-6-methoxy-isoflavon.

Darstellung (121). Durch Spaltung des Glucosides mit siedender 20proz. Schwefelsäure und Umkrystallisieren des Aglucons aus Alkohol.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 920, Nr. 82. Nicht hydrierbar. Wird beim Kochen mit 50proz. Kalilauge im Wasserstoffstrom in Ameisensäure, Iretol ($C_7H_8O_4$, Nadeln, F. 186°) und p-Oxyphenylessigsäure ($C_8H_8O_3$, Prismen, F. 147°) gespalten. Gibt ein Triacetat ($C_{22}H_{18}O_9$, Prismen, F. 187°) und ein Tribenzoat ($C_{37}H_{24}O_9$, Blättchen, F. 238°).

Eigenschaften. Aus Alkohol hellgelbe Blättchen, F. 227°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 82.

13. Iridin.

Glucosid des Irigenins.

$C_{24}H_{26}O_{13}$.

5, 7, 3'-Trioxy-6, 4', 5'-trimethoxy-isoflavon-7-glucosid (18).

Darstellung (18). Die im Handel befindliche „Florentine Orris Root", die nach PARRY (102) aus den Rhizomen von Iris germanica, Iris pallida und zu einem kleineren Teil von Iris florentina besteht, wird fein gepulvert und unter Rückfluß während einer halben Stunde mit Alkohol (2 l Alkohol auf 1 kg Wurzeln) zum Sieden erhitzt. Man filtriert den heißen Extrakt ab und preßt den Rückstand gut aus. Die hellbraungefärbten Auszüge von zwei Extraktionen werden vereinigt und eingeengt, bis der Rückstand unter Schäumen siedet (Volumen von ca. 300 cm³), und unter Umrühren in ein Gefäß gegossen. Beim Stehen oder besser beim öfteren Umrühren scheidet sich das Glucosid langsam als dicke, krystalline Paste ab. Nach wenigstens 48 Stunden gibt man 200 cm³ Alkohol hinzu, rührt die Mischung während 10 Minuten um und gießt nach dem Absitzen des Glucosides die dunkelbraune darüberstehende alkoholische Lösung ab. Man verrührt es nochmals mit 200 cm³ Alkohol, wiederholt die Operation mit weiteren 100 cm³ und dann mit ebensoviel Äther. Die dicke, blaßgelbe, klebrige Masse wird dann mit 250 cm³ Wasser verrührt, bis sich die Glucose aufgelöst hat und eine milchigweiße Suspension von Iridin zurückbleibt. Man filtriert das Iridin ab, wäscht es gründlich mit kaltem Wasser aus und trocknet es auf dem Wasserbad. Es nimmt dabei eine leichte Gelbfärbung an. Die Ausbeute an dem beinahe reinen Glucosid beträgt ca. 18 g aus 2 kg Wurzeln. Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol oder besser aus 50proz. Methylalkohol läßt es sich weiter reinigen.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 920, Nr. 83. Läßt sich aus alkalischer Lösung durch Säuren nicht mehr unverändert abscheiden. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird bei 100° unter Verkohlung rasch dunkel, während die blaßgelbe Lösung des Irigenins unter diesen Bedingungen unverändert bleibt (Unterschied von Irigenin). Die hydrolytische Spaltung wird zweckmäßig mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure bei 80—100° ausgeführt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Iridin von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen.

Eigenschaften. Feine, weiße, sich an feuchter Luft leicht hellgelb färbende Nadeln. F. 208°. Löst sich kaum in Wasser und etwas leichter in Aceton. Bei Zimmertemperatur löst 1 l Wasser etwa 2 g, 1 l Aceton ca. 30 g. Löst sich nicht in Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, aber leicht in heißem Alkohol. Chloroform fällt die Lösung des Körpers in Aceton.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 83.

14. Irigenin.

5, 7, 3'-Trioxy-6, 4', 5'-trimethoxy-isoflavon (18).

Darstellung (18). 30 g rohes Iridin, 35 cm³ Wasser und 45 cm³ Alkohol werden mit 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure während 5 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln

unter Druck auf 100° erhitzt. Man gießt das Produkt in verdünnten Alkohol (200 cm³ Alkohol + 100 cm³ Wasser), erhitzt mit Tierkohle zum Sieden, filtriert und behandelt nach Zusatz von 100 cm³ Wasser nochmals mit Tierkohle. Aus dem Filtrat scheiden sich langsam ca. 17 g gelblichgefärbte Krystalle aus, und eine weitere kleine Menge wird aus der Mutterlauge beim Verdünnen abgeschieden. Man reinigt sie durch Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 920, Nr. 84. Die blaßgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure verändert sich nicht beim Erhitzen auf 100° (Unterschied von Iridin), beim Verdünnen mit Wasser wird sie farblos, und das Irigenin scheidet sich unverändert ab. Beim Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge unter Ausschluß von Luft wird Irigenin in Ameisensäure, Iretol und Iridinsäure gespalten (81).

Eigenschaften. Ganz schwach gelbe Tafeln oder winzige Nadelbüschel aus heißem, verdünntem Alkohol. F. 185°. Die Tafeln krystallisieren aus Alkohol unverändert, gehen aber beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in Nadeln über. Leicht löslich in Essigester und Chloroform bei Zimmertemperatur, in Alkohol und Benzol beim Erwärmen. Schwer löslich in Wasser und nahezu unlöslich in Äther und Ligroin.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 84.

F. Xanthone.

1. Euxanthon.

$C_{13}H_8O_4$.

1, 7-Dioxyxanthon.

Darstellung. 1. Das Kernholz von Platonia insignis MART. (153) wird in dünne Scheiben zersägt, in einer Kugelmühle bis zur Haferkorngröße zerkleinert und in einem Soxhletapparat mit Benzol erschöpfend extrahiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Euxanthon in Form einer Krystallkruste ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird (Ausbeute an Rohprodukt = 1,3%).

2. Zur Gewinnung des Euxanthons aus dem Indischgelb wird dieses mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, bis es hellgelb geworden ist. Dann entfernt man durch Auswaschen mit Wasser die anorganischen Bestandteile und durch Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung die Euxanthinsäure. Das zurückbleibende Euxanthon wird in Natronlauge gelöst, mit einer Säure wieder ausgefällt und umkrystallisiert.

3. ROBERTSON und WATERS (108) gehen zur Darstellung von Euxanthon von der Euxanthinsäure aus. Sie suspendieren die Säure (10 g) in 25proz. Schwefelsäure und erhitzen unter Rückfluß während 5 Stunden. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank geben sie Eiswasser hinzu (200 cm³), filtrieren das Euxanthon ab und krystallisieren es aus Toluol um (Ausbeute 5 g).

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 920, Nr. 85. Erhitzt man Euxanthon mit Wasser und Natriumamalgam, gießt vom Quecksilber ab und versetzt mit Salzsäure, so erhält man zunächst weiße Flocken, die an der Luft sofort dunkler werden und sich in kurzer Zeit schwarzviolett färben. Schon die kleinste Menge dieses Körpers färbt einen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure fuchsinrot, so daß man diese Reaktion zur Erkennung von Spuren von Euxanthon (nach vorheriger Reduktion) benutzen kann. Warme Salpetersäure führt Euxanthon unter stürmischer Einwirkung in Trinitroeuxanthon über, gelbe mikroskopische Nadeln, deren Ammoniumsalz schwarzrote Körner bildet. Als Endprodukt entsteht unter Aufspaltung Trinitroresorcin.

Eigenschaften. Gelbe Nadeln oder Blättchen, F. 240°. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung in langen Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 85.

2. Gentisin.

$C_{14}H_{10}O_5$*.

1, 7-Dioxy-3-methoxyxanthon.

Darstellung. Gepulverte Enzianwurzeln werden einige Tage lang mit kaltem Wasser digeriert, dann abgepreßt, getrocknet und mit starkem Alkohol ausgekocht. Man dampft den alkoholischen Auszug bis zur Sirupdicke ein und vermischt ihn mit Wasser, wodurch das Gentisin ausgefällt und von den Bitterstoffen getrennt wird. Waschen mit Äther entzieht ihm Fette und Harze, und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol führt zu reinem Gentisin (Ausbeute: 3—4 g aus 10 kg Wurzeln).

T. NAKAOKI (95) gewinnt Gentisin aus der in Japan seit alters her als Magenmittel verwendeten Droge „To-Yaku" (Herba Swertiae, Ph. Jap. IV). Er behandelt den alkoholischen Auszug des Krautes mit lauwarmem Wasser, trennt die aus der eingeengten Lösung beim Stehenlassen sich ausscheidenden gelben, warzenförmig gruppierten Nadeln des Swertisins ab und entzieht der Mutterlauge durch Perkolation mit Essigester das Gentisin. Die in den letzteren übergegangene Substanz reinigt er durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Nachweis. Siehe Tabelle 4, S. 920, Nr. 86. Gibt mit Natriumamalgam Grünfärbung. Mit je 1 Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man in tiefgrünen Drusen ein Nitroderivat, das nach einiger Zeit in die chromgelbe Dinitroverbindung übergeht. Gentisin läßt sich unzersetzt sublimieren, nach TUNMANN z. B. direkt aus der Wurzel von Gentiana lutea L. (Nachweis zur Erkennung der Enzianwurzel und zur Unterscheidung von Verfälschungen). Zur Identifizierung versetzt man das Sublimat mit 10proz. alkoholischer Kali- oder Natronlauge, läßt die dunkelgelbe Lösung etwas eindunsten und versetzt sie mit Äther, worauf das Alkalisalz in tiefgelben Nadeln auskrystallisiert.

Eigenschaften. Lange, blaßgelbe, seidenglänzende Nadeln. F. 267°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Xylol und Essigsäure. Löst sich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in Methylalkohol, sehr leicht in Pyridin und Anilin.

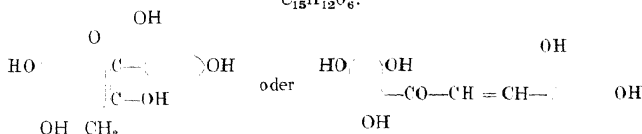
G. Einige weniger bekannte Farbstoffe.

1. Cyanomaclurin.

$C_{15}H_{12}O_6$.

OH
O
HO C— OH
C—OH
OH CH₂

oder

OH
HO OH
—CO—CH = CH— OH
OH

Darstellung. Die Trennung des Cyanomaclurins vom Morin im Extrakt des Jackbaumes beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bleisalze. Morin wird von Bleiacetat gefällt, während die leicht lösliche Bleiverbindung des Cyanomaclurins in Lösung bleibt. Aus dem Filtrat schlägt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei nieder, und nach dem Einengen wird auf Zusatz von wenig Kochsalz ein schwarzer Teer gefällt. Man extrahiert die fast farblose Flüssigkeit mit Essigester, verdampft das Lösungsmittel, verreibt den abgepreßten Rückstand mit Essigester und trocknet ihn. Je 15 g der feingepulverten Substanz werden in 50 cm³ warmes Wasser eingetragen und dann abgesogen; man wiederholt dies so lange, bis das Filtrat fast farblos abfließt. Auf diese Weise werden jeweilen 6,25 g eines beinahe farblosen, krystallinischen Pulvers erhalten. Man krystallisiert es zur vollständigen Reinigung aus heißem Wasser, Essigester oder aus verdünnter Essigsäure um.

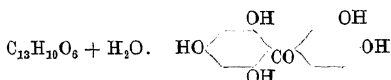
Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 920, Nr. 87. Cyanomaclurin gibt die Fichtenspanreaktion des Phloroglucins. Mit Diazoniumsulfat entsteht in Gegenwart von Kaliumacetat Cyanomaclurindisazobenzol, scharlachrote Nadeln aus Alkohol.

* In der Literatur findet sich unter dem Namen Gentisin auch ein Körper von der Formel $C_{25}H_{28}O_{14}$, weiße Krystalle, F. 274—275°, $[\alpha]_D^{20} = +39,93°$. Siehe R. BINAGHI und P. FALQUI (28).

Eigenschaften. Die aus verdünnter Essigsäure erhaltenen kleinen Prismen zersetzen sich beim Erhitzen auf hohe Temperatur; bei 290° werden sie dunkel, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser schwer löslich, löslich in heißem Wasser, Essigester und Essigsäure.

2. Maclurin.

Moringerbsäure.

$C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$. $HO\langle\;\rangle CO \langle\;\rangle OH$ (OH-Gruppen: OH, OH, OH)

2, 4, 6, 3', 4'-Pentaoxybenzophenon.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial findet sein Calciumsalz Verwendung, der Maclurinkalk, der oft als krystallinische Ablagerung in den bis zu 1 cm breiten Ritzen, die hie und da die dicken Gelbholzstämme durchziehen, vorkommt. Das Maclurin läßt sich leicht rein erhalten durch Zersetzung des Maclurinkalkes mit Mineralsäure und durch Umkrystallisieren des so erhaltenen Rohproduktes.

Infolge seiner Leichtlöslichkeit in heißem Wasser kann es auch aus dem vom ausgeschiedenen Morin befreiten Gelbholzextrakt gewonnen werden. Siehe Morin. Man krystallisiert es aus siedendem Wasser um, löst das so erhaltene rohe Maclurin, das noch stark gelbgefärbt ist, in heißem Wasser und versetzt die Lösung mit Essigsäure und wenig Bleiacetat. Wird nun in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, so wirkt das ausfallende Bleisulfid stark entfärbend, und nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung ist das Maclurin nur noch sehr schwach gefärbt.

Eine andere Trennungsmethode von Maclurin und Morin aus Gelbholzextrakt beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Aluminiumsalze und der hydrolytischen Spaltung des Aluminiumsalzes von Maclurin durch Wasser (172).

M. Nierenstein gewinnt Maclurin aus dem Splintholz der Catechu erzeugenden Akazien (96). Er extrahiert die Splintholzspäne in einem großen Soxhlet-Apparat mit Essigester, destilliert das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in Wasser auf und schüttelt die Lösung zur Entfernung von Tanninen mit fettfreiem Caseinogen. Beim Einengen des Filtrates im Vakuum werden ca. 0,4 g rohes Maclurin aus 1 kg Splintholz gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser wird es rein erhalten. Hoesch und v. Zarzecki (61) anempfehlen Umkrystallisation aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle und schwefliger Säure.

Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 922, Nr. 88. Stannochloridlösung gibt einen rötlichgelben Niederschlag. Durch Tannin und durch Leimlösung wird Maclurin gefällt, es gerbt aber tierische Häute nicht. Mit Diazoniumsulfat verbindet es sich zu einem schön roten Azofarbstoff. Kochen mit konzentrierter Kalilauge und Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° spalten in Phloroglucin und Protocatechusäure. Mit Diazomethan entsteht der Pentamethyläther, $C_{18}H_{20}O_6$, F. 157°.

Eigenschaften. Blaßgelbe, säulenförmige Krystalle oder kleine, gelbgefärbte Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie verlieren es bei 130—140°; in wasserhaltigem Zustand schnell erhitzt, zeigen sie gegen 170° Aufschäumen. Im Vakuum bei 100° über P_2O_5 getrocknet, Sintern bei 208—210°. F. 220 bis 222° (58, 96). Oberhalb 270° Zersetzung unter Bildung von Kohlendioxyd und Brenzcatechin. Wasserfrei stellt Maclurin ein gelbes, krystallinisches Pulver dar. Es schmeckt süß und adstringierend. In Alkohol und Äther leicht löslich, die Löslichkeit in Wasser von 14° ist 1 : 190.

Absorptionsspektrum siehe Tabelle 6, Nr. 88.

3. Hibiscetin.

Konstitution unbekannt.

Darstellung. Man kocht die Blüten von Hibiscus sabdariffa während 6 Stunden mit der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser aus, filtriert ab, preßt den Rückstand gut aus und erhitzt

das Extrakt 2 Stunden lang mit 2proz. Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit viel Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Dann digeriert man den bräunlichgelben Rückstand mit siedendem Wasser, filtriert tags darauf das gelbe, halbkrystallisierte Rohprodukt ab und löst es zur Reinigung in viel siedendem absolutem Alkohol auf. Aus der eingeengten Lösung scheiden sich wenige Hibiscetinkrystalle aus. Sie werden mit Alkohol nachgewaschen. Bei weiterem Eindampfen fällt nochmals eine kleine Menge aus, während das leichter lösliche Gossypetin erst auf Zusatz von Wasser abgeschieden wird.

Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 922, Nr. 89. Beim Acetylieren entsteht ein schwer lösliches, farbloses Acetylderivat vom F. 238—239°.

Eigenschaften. Gelbliche Blättchen. F. ca. 340° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol.

4. Centaurein (29, 30).

Glucosid des Centaureidins.

$C_{24}H_{26}O_{13}$.

Konstitution unbekannt, wahrscheinlich Flavonderivat[1].

Darstellung. Die lufttrockene, pulverisierte Wurzelrinde von Centaurea Iacea L. wird mit der vierfachen Gewichtsmenge siedenden 90proz. Alkohols behandelt. Man konzentriert den Extrakt und versetzt ihn mit einer dem Gewicht der Wurzelrinde gleichen Gewichtsmenge siedenden destillierten Wassers. Sobald sich die wäßrige Lösung auf ca. 30° abgekühlt hat, schüttelt man sie zweimal rasch mit Äther aus, trennt sie von der Ätherlösung und dekantiert die klare, gelbe Flüssigkeit ab. Unmittelbar nachher krystallisiert das Glucosid aus. Man trocknet die Krystalle an der Luft (Ausbeute ca. 2,6 g aus 100 g Wurzelrinde), wäscht sie zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther und krystallisiert sie aus der fünfzigfachen Gewichtsmenge siedenden destillierten Wassers um. Da das Glucosid bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser verändert wird, so muß man es feingepulvert direkt in siedendes Wasser eintragen und die Lösung nach dem Filtrieren unter fließendem Wasser rasch abkühlen. Die sofort ausgefallenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 922, Nr. 90. Beim Befeuchten mit kalter konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure färbt sich Centaurein lebhaft orangerot. Salzsäure gibt bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung, in der Wärme färbt sie orangerot. In Berührung mit sehr verdünnter Ferrichloridlösung nimmt Centaurein eine schmutzig grüne Farbe an. Emulsin ist ohne Wirkung auf Centaurein.

Eigenschaften. Krystallinisches, blaßgelbes Pulver von fadem Geschmack; unter dem Mikroskop längliche Plättchen, abgerundet am einen und deutlich abgestumpft am anderen Ende. Die lufttrockene Substanz enthält Krystallwasser, das sie im Schwefelsäureexsiccator größtenteils verliert. Im Vakuum wird sie bei 50° vollkommen wasserfrei. F. unscharf. Im Capillarröhrchen Erweichen gegen 150—160°, anscheinendes Schmelzen gegen 190—200°. F. auf dem bloc Maquenne bei 168—175°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 30 Teilen siedenden Wassers; leicht löslich in Methylalkohol, siedendem Äthylalkohol und heißem Aceton. Beinahe unlöslich in Äther und nur spurenweise in Chloroform. Linksdrehend. Das Drehungsvermögen der krystallwasserhaltigen Substanz beträgt in reinem wasserfreiem Methylalkohol $\alpha_D = -76{,}54^\circ$ ($p = 0{,}1742$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -2^\circ\, 40'$). Das entspricht einer Drehung von $\alpha_D = -85{,}00^\circ$ für die krystallwasserfreie Verbindung. In wasserhaltigem Methylalkohol ist das Drehungsvermögen noch größer.

[1] Siehe auch im Artikel: Weniger erforschte Pflanzenfarbstoffe von F. Mayer, S. 1452.

5. Centaureidin (29, 30).

$C_{18}H_{16}O_8$.

Konstitution unsicher, vermutlich $C_{15}H_7O_5(OCH_3)_3$, wahrscheinlich Flavonderivat[1].

Darstellung. Aus dem Glucosid Centaurein durch 4stündiges Erhitzen mit 5proz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur oder besser durch Erhitzen unter Rückfluß auf 120°.

1,93 g lufttrockenes Centaurein werden unter Rückfluß mit 100 cm³ 5proz. Schwefelsäure in einem Chlorcalciumbad auf 120° erwärmt. Sobald die Flüssigkeit ins Sieden kommt, löst sich das Centaurein vollkommen auf, und die klare Lösung färbt sich schön goldgelb. Nach 10 Minuten tritt eine Trübung auf, und nach 1/2 Stunde scheidet sich das Spaltungsprodukt krystallisiert aus der Lösung aus. Nach weiteren 1 1/2 Stunden nimmt das Spaltungsprodukt nach dem Abkühlen ca. zwei Drittel der farblosen Flüssigkeit ein. Man filtriert es ab, trocknet es an der Luft und wäscht es mit destilliertem Wasser aus, bis das Waschwasser mit Bariumchlorid keinen Niederschlag mehr gibt. Zur weiteren Reinigung löst man es in der Siedehitze in 20 Teilen 50proz. oder in 10 Teilen 90proz. Alkohols und fügt in letzterem Falle 10 Teile siedendes destilliertes Wasser zur heißen Lösung. Das auskrystallisierte Centaureidin wird mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 922, Nr. 91. Centaureidin färbt sich beim Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure orangerot. Aus der gelben Lösung wird auf Zusatz von Wasser Centaureidin als gelbes, krystallinisches Pulver ausgefällt, das, unter dem Mikroskop betrachtet, aus rechteckigen Plättchen besteht, deren kürzeste Seiten gekrümmt und in der Mitte bogenförmig ausgeschnitten sind. In Salpetersäure löst es sich unter Rotfärbung auf. Salzsäure vertieft in der Kälte den gelben Farbenton des Centaureidins ein wenig, in der Wärme färbt sie die Substanz orangerot, ohne sie aufzulösen. Ferrichlorid färbt das Pulver schmutzig grün. Wird Centaureidin in einem Reagensglas mit etwas Soda erhitzt, so tritt unter starker Rauchentwicklung Kreosotgeruch auf.

Eigenschaften. Gelbes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop betrachtet aus ziemlich langen einzelnen oder in großer Zahl zu Büscheln vereinigten Nädelchen besteht. Enthält je nach dem Trocknungsverfahren 7,98 bis 13,5% Wasser. F. 197—198° (im Capillarröhrchen), 197° (bloc Maquenne). Wasserfrei (bei 110° getrocknet) F. 203° (bloc Maquenne). Unlöslich in Wasser und in schwach sauren Lösungen. In Methyl- und in Äthylalkohol löslich unter intensiver Gelbfärbung. In der Kälte in Äther sehr wenig löslich, die Lösung ist kaum gelbgefärbt. Ebenso in Chloroform, Benzin, Toluol, Nitrobenzol und Äthylenbromid in der Kälte nur sehr wenig löslich. In siedendem Toluol mit gelber Farbe ziemlich löslich, ebenso in heißem Nitrobenzol und in Äthylenbromid. Löslich in Eisessig und in Phenol.

6. Farbstoff des Akazienholzes (119).

Glucosid von unbekannter Konstitution, sehr wahrscheinlich Flavonderivat.

Darstellung. Das feingemahlene Holz der Robinia pseudacacia wird mit Alkohol extrahiert, bis die Auszüge vollständig farblos sind und auf Zusatz von Lauge keine Rotfärbung mehr zeigen. Versetzt man nun den eingeengten alkoholischen Extrakt mit Wasser, so fallen farbstoffhaltige Niederschläge aus. Nach dem Trocknen wird ihnen durch Behandlung mit Äther in einem SOXHLET-Apparat der Farbstoff entzogen. Gesamtausbeute an Farbstoff 9,75 g aus 8 kg Akazienholz. Für alle näheren Angaben muß auf die ausführliche Beschreibung im Original hingewiesen werden, siehe L. SCHMID und K. PIETSCH (119).

Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 922, Nr. 92. Die Rotfärbung mit Laugen ist für den Farbstoff sehr charakteristisch, sie tritt auch bei großer Verdünnung auf (bläulichrot). Alkalische Farbstofflösungen oxydieren sich leicht unter Zersetzung des Farbstoffes.

---

[1] Siehe auch im Artikel: Weniger erforschte Pflanzenfarbstoffe von F. MAYER, S. 1452.

Eigenschaften. Gelb. Besitzt keinen F., zwischen 270 und 280° Zersetzung. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, weniger löslich in Chloroform und heißem Wasser, schwerer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther und Benzol. Im Rohzustand ist der Farbstoff in Wasser sehr leicht löslich.

7. Aglucon des Akazienfarbstoffes (119).

$C_{15}H_{10}O_7$.

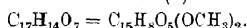
Konstitution unbekannt, sehr wahrscheinlich Flavonderivat.

Darstellung. Sie erfolgt am besten durch Überführung des Glucosides in das Acetylderivat, Umkrystallisation aus Alkohol und Verseifung des Acetylfarbstoffes durch 4- bis 5stündiges Erhitzen mit 8proz. alkoholischer Salzsäure unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Siehe L. Schmid und K. Pietsch (119).

Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 922, Nr. 93. In Säuren leicht löslich. Alkalische Lösungen des Farbstoffes verändern sich bei tagelangem Stehen an der Luft. Pentaacetylderivat, aus Alkohol wunderschön krystallisierte Nadeln vom F. 216°. Pentamethyläther, aus Alkohol F. 148—149°.

Eigenschaften. Aus verdünntem Alkohol schön krystallisierte Nadeln von intensiv gelber Farbe, krystallwasserfrei. Im Hochvakuum nicht sublimierbar. Nimmt bei langem Erhitzen über 130° eine dunklere, schmutziggelbe Farbe an. Bei raschem Erhitzen zwischen 324 und 334° Zersetzung. Bei 324° wird der intensiv gelbe Farbstoff plötzlich ganz dunkel und schließlich braun, bei 334° ist er schwarzbraun und vollkommen zersetzt. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Essigsäureanhydrid, Eisessig und Aceton, schwer löslich in heißem Wasser, Chloroform und Äther, unlöslich in kaltem Wasser, Petroläther und Benzol.

8. Tricin (1).

$C_{17}H_{14}O_7 = C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2$.

Flavonderivat?

Die Vermutung, es liege ein Derivat des 5, 7, 3′, 4′, 5′-Pentaoxyflavons vor, bestätigte sich nicht (1). Vgl. auch (25) und (17). Vielleicht dürfte es sich um ein Isoflavon handeln.

Darstellung. Die Blätter des Khapliweizens, Triticum Dicoccum, werden mit Alkohol extrahiert, das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand erschöpfend mit Äther ausgezogen. Engt man nun diese Lösung ein, so läßt sich mit Hilfe von Benzin nicht ohne Schwierigkeiten eine kleine Menge eines gelben Farbstoffes isolieren. Ausbeute 1,3 g aus 30,844 kg getrockneten Blättern (1).

Nachweis. Siehe Tabelle 5, S. 922, Nr. 94. Diacetylderivat, hellgelbe Nadeln, F. 211—213°. Triacetylderivat, farblose Nadeln, F. 251—254°. Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure gibt Tricetin, aus Alkohol hellgelbe Nadeln, über 330° Zersetzung.

Eigenschaften. Aus verdünntem Alkohol hellgelbe Nadeln vom F. 288°.

Zwei weitere Substanzen, deren Konstitution noch nicht endgültig aufgeklärt worden ist, Orobosid und Orobol, sind sehr wahrscheinlich auch Flavonderivate. Siehe im Artikel: Weniger erforschte Pflanzenfarbstoffe von F. Mayer, S. 1452.

Die Absorptionsspektren der Flavone, Flavonole (3-Oxyflavone), Flavanone und Xanthone.

Es ist das Verdienst Y. Shibatas und K. Kimotsukis, zum Zweck der Erkennung der Pflanzenfarbstoffe der Flavonreihe die spektrographische Methode eingeführt (135, 136) und als erste gezeigt zu haben, daß die Absorptionskurve der reinen Substanzen ein vorzügliches Mittel darstellt, um die Flavonfarbstoffe schnell und sicher als solche zu erkennen und voneinander zu unterscheiden.

Siehe auch K. SHIBATA (123) und K. SHIBATA, J. NAGAI und M. KISHIDA (132). T. TASAKI (155, 156, 158, 159) und S. HATTORI (49, 50, 51, 94, 54, 55, 56) haben diese Untersuchungen fortgeführt und den Einfluß von Substituenten auf die beiden ursprünglichen Absorptionsbänder des Flavons näher erforscht, so daß es an Hand der Kurvenbilder unschwer sein dürfte, sich über die Konstitution irgendeines unbekannten Flavonderivates zu orientieren.

Diese Forscher untersuchen ihre $^1/_{10000}$-molaren alkoholischen Lösungen mit einem Quarzspektrographen. Als Lichtquelle dient ihnen ein Eisenbogen, dessen zahlreiche Linien das Ablesen der Absorptionsenden auf der Negativplatte sehr erleichtern.

Im allgemeinen zeigen die 1 : 10000 molaren Lösungen jedes beliebigen Flavonkörpers stets zwei deutliche Absorptionsbänder im Ultraviolett, deren Lage und Tiefe, je nach der Konstitution der betreffenden Substanzen, in ganz regelmäßiger Weise variieren. Die Einführung von Hydroxylradikalen in das Flavonmolekül übt auf das erste Band einen starken Einfluß aus, während das zweite dadurch nur eine geringe Verschiebung erfährt. Im näheren äußert sich der optische Einfluß der Hydroxylsubstitution auf das erste Band des Flavons deutlich in zwei Richtungen, in einer bathochromen Wirkung des Hydroxyls, das in den Benzopyronkern eintritt, und in einer hyperchromen der Hydroxylierung der Seitenphenylgruppe. So wird das erste Band des Flavons, der Muttersubstanz der ganzen Körperklasse, dessen Absorptionsmaximum bei der Frequenz[1] 3500 liegt, durch das Eintreten von zwei Hydroxylen in 5,7-Stellung des Chromonkerns nach der Frequenz 3000 verschoben, und die weitere Einführung eines Hydroxyls in die Pyrongruppe (d. h. Flavonolbildung) bewirkt eine Verschiebung nach 2650 (nach HATTORI [56] Verschiebung von 250 nach dem langwelligen Bezirk). Man kann also auf den ersten Blick des Absorptionsbildes entscheiden, ob ein Flavon oder ein Flavonol (3-Oxyflavon) vorliegt. Was den Einfluß der Hydroxylierung des Seitenphenyls anbetrifft, so beobachtet man hier eine hyperchrome Wirkung, die mit der Zahl der Hydroxylsubstituenten wächst. Eine Sonderstellung nimmt nach HATTORI (56) das 4'-Hydroxyl ein, das auf das erste Absorptionsband einen bathochromen Einfluß ausübt und das Absorptionsmaximum um 400 nach der langwelligen Seite hin verschiebt; in Ausnahmefällen kann es auch auf das zweite Flavonband bathochrom wirken (56).

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3[2]	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
1	**Flavon**	kalt unl., in der Siedehitze allmählich l., gelb			l., farblos mit schöner violettblauer Fluorescenz	—	—
2	**Primetin**	l., rötlich			l., gelb ohne Fluoreszenz	grün + NH_3: rotbraun	

Erklärung der Abkürzungen: l.: löslich, ll.: leicht löslich, sll.: sehr leicht löslich, unl.: eine Reaktion statt, —: keine Reaktion, *W*: Wolle, *Bw*: Baumwolle.

[1] Y. SHIBATA und K. KIMOTSUKI nehmen für Frequenz die reziproke Wellenlänge, multi-

[2] Nach K. SHIBATA (122, 129) färben sich weiße, flavonhaltige Blüten, die man an die Mündung

[3] Nach ASAHINA und INUBUSE (7) unterscheiden sich Flavone, Flavonole (3-Oxyflavone) und werden nur durch Natriumamalgam, die Oxyflavonole nur durch Salzsäure und Mg und die Oxyvyliumsalze übergeführt.

Während nun bei den Flavonen die Methoxy- und die Äthoxygruppe mit dem Hydroxylradikal optisch gleichwertig sind (155, 50), verliert das Pyronhydroxyl der Flavonole nach T. TASAKI (155) durch Methylierung seine bathochrome Wirkung auf das erste Absorptionsband, so daß ein in 3-Stellung methyliertes Flavonol sich wie das ihm entsprechende Flavon verhält, was wohl auf Verhinderung einer tautomeren Umwandlung zurückgeführt werden muß (50,56). Ist man deshalb im Ungewissen, ob eine unbekannte Substanz ein Flavon oder ein Flavonol ist, so methyliert man sie erschöpfend und nimmt ihr Absorptionsspektrum auf. Wird dabei das erste Absorptionsband um 250 hypsochromisch (nach dem langwelligen Teil des Spektrums hin) verschoben, so liegt nach HATTORI (50) ein Flavonol (3-Oxyflavon) vor, andernfalls hat man es mit einem Flavon oder einem 3-Methoxyflavon zu tun. Sowohl bei Flavonen als auch Flavonolen werden die bathochromen und die hyperchromen Einflüsse durch die Acetylierung des Hydroxyls gänzlich aufgehoben, so daß Diacetylchrysin und Pentacetylquercetin genau dieselbe Absorption wie die Muttersubstanz Flavon zeigen (136, 50). Ganz analog büßt die Hydroxylgruppe ihre auxochrome Wirkung durch Propionylierung, Capronylierung und Benzoylierung ein. Da nach SHIZUO HATTORI (51) bei den Flavonen auch die Glucosidoxygruppe spektrographisch mit dem Hydroxylradikal gleichwertig ist (128, 49, 156) (siehe aber auch Y. SHIBATA und K. KIMOTSUKI [136] und Y. SHIBATA und W. NAGAI [137]), so will er darauf direkt eine Methode zur Bestimmung der Bindungsstelle des Zuckers in Oxyflavonglucosiden begründen, indem er durch Acetylierung die Wirkung der freien Hydroxylgruppen aufhebt und das Acetylierungsprodukt spektrographisch mit den Oxyflavonen vergleicht. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Flavonglucosiden, in deren Molekülen der Zuckerrest fast immer am Pyron-OH gebunden ist; die Glucosidoxygruppe ist in dieser Stellung ebensowenig gleichwertig mit einem Hydroxyl als die Alkoxylgruppen.

Die Lage der Absorptionsmaxima der Pflanzenfarbstoffe der Flavonreihe sowie die Absorptionsbänder ihrer Reduktionsprodukte (158), die durch Behandlung mit Magnesium und konzentrierter Salzsäure in $^{1}/_{1000}$-molarer alkoholischer Lösung erhalten wurden, finden sich in Tabelle 6 zusammengestellt. Näheres siehe die angeführten Literaturstellen.

Flavone.

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[1]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
			HCl (konz.): schwach orangerot					

unlöslich, Nd.: Niederschlag, Lösg.: Lösung, Fluor.: Fluorescenz, rauch.: rauchend, —: es findet

pliziert mit 10^4.
einer Ammoniakflasche hält, sehr bald prächtig gelb. Siehe auch G. KLEIN und O. WERNER (76).
Flavanone in bezug auf ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel scharf voneinander. Die Oxyflavone
flavanone endlich sowohl durch saure als auch durch alkalische Reduktionsmittel in die roten Fla-

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3 [1]	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
3	**Toringin**						
4	**Chrysin**	ll., intensiv gelb	l.		l., gelb	schmutzig violett	Nd., ll. in überschüssigem Bleiacetat u. in Essigsäure
5	**Tectochrysin**	unl.					
6	**Pratol**	l., blaßgelb		l., blaßgelb		—	
7	**Baicalin**	l., gelb	l., gelb	l., gelb		dunkelgrün, beim Erwärmen intensiver	orangeroter Nd.
8	**Baicalein**	l., orangegelb	orangegelb	grünlichgelb	l., gelb	grünbraun	orangeroter Nd.
9	**Wogonin**	l., gelbgrün	l., gelb	l., gelb	l., gelb ohne Fluoreszenz	grün, dann violett (127) braunviolett mit einem Stich nach Grün (54)	—
10	**Apiin**	l., hellgelb	l., tiefgelb	l., tiefgelb		braunrot	—
11	**Apigenin**	l., citronengelb			l., gelblich, zuerst grünlich, dann bläulich fluorescierend	schwarzbraun	

[1] siehe Fußnote 2 S. 902.

(Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytisahe Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
					Chrysin			3
			HCl: gelb (127) Eisessig: purpurrot (134,104)	—			*Bw* Al: blaß gelblichbraun Cr: hellgrau Sn: hell aschgrau Fe: sehr dunkelbraun; *W* (163) Al: hellgelb Cr: gelblichbraun Sn: hell rötlichgelb Fe: hellbraun	4
								5
								6
	leicht	—	HCl: gelb		Baicalein Glucuronsäure	Benzoesäure	*W* Al: citronengelb Cr: ockergelb Sn: blaßkanariengelb Fe: olivschwarz (blaß)	7
	+	—	HCl: gelb	H_2SO_4: orangefarbene Nadeln (leicht zersetzlich) HCl: — HBr: —		Benzoesäure	*W* Al: orange Cr: rotbraun Sn: citronengelb Fe: dunkeloliv	8
gelber Nd.	warm	—	HCl: gelb			Benzoesäure	*W* Al: hellkanariengelb Cr: gelb Sn: blaßgelb Fe: hellstrohgelb	9
gelber Nd. (in der Hitze)			HCl: orange		(d-Glucose-apigenin + Apiose) Apigenin Apiose Glucose			10
			HCl: orange	H_2SO_4 (konz.): gelbe Nadelkugeln, nach einigen Tagen schmutzigrot, schließlich granatrot (70)		Phloroglucin p-Oxyacetophenon p-Oxybenzoesäure	Al: blaßgelb Cr: gelb bis hellorange Fe: schokoladebraun	11

[2] siehe Fußnote 3 S. 902.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3 [1]	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
12	**Acaciin**	sll.	l. in der Wärme	l. in der Wärme		tief rotbraun	—
	Acacetin	l., blaßgelb		l. in der Wärme	l., blaßgelb	tief rotbraun	gelber Nd. (in Alkohol)
14	**Scutellarin**	l., tiefgelb, wird rasch dunkel	l., tiefgelb	l., tiefgelb	l., gelb, in der Wärme rot	intensiv grün, beim Erwärmen rot	roter Nd.
15	**Scutellarein**	l., gelb, wird rasch dunkel		l., zuerst gelb, dann grün		rotbraun	gelbroter Nd.
16	**Lotusin**						
17	**Lotoflavin**	ll., schön gelb			l., gelb mit grünlich-blauer Fluorescenz	olivgrün	orangeroter Nd.
18	**Galuteolin**	l., tiefgelb				grün	gelber Nd., in heißer verdünnter Essigsäure l.
19	**Luteolin**	l., tiefgelb	l., tiefgelb	l., tiefgelb	l., rotgelb	in wäßriger Lösung grün mit wenig $FeCl_3$, braunrot mit mehr $FeCl_3$	Nd.
20	**Oxyapiinmethyläther**						
21	**Diosmin**		unl.				

siehe Fußnote 2 S. 902.

(Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
hellgelber Nd.			HCl: orange		Acacetin Rhamnose			12
				—		Phloroglucin p-Oxybenzoesäure		13
	kalt	warm	HCl: rötlich-orange	H_2SO_4 (konz.) HCl (rauch.) HBr (rauch.) tiefgelbe orangerote krystallinische Salze	Scutellarein			14
			HCl: orange	H_2SO_4 (konz.) HCl HBr tiefgefärbte krystallinische Salze			W Al: braungelb Cr: rotbraun Sn: citronengelb Fe: olivgrün	15
					Lotoflavin Maltose Blausäure			16
						Phloroglucin β-Resorcylsäure		17
	+	+			Luteolin Glucose			18
				Mineralsäuren: schön krystallisierte Salze		Phloroglucin Protocatechusäure	W Al: orangegelb Cr: braunorange Sn: gelb Fe: olivschwarz	19
					Diosmetin Glucose Apiose	Protocatechusäure		20
					Diosmetin Rhamnose Glucose			21

[2] siehe Fußnote 3 S. 902.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3 [1]	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
22	**Diosmetin**	l., tiefgelb	l.	l.	l., gelb mit schwach grüner Fluorescenz	grün, rot oder dunkelbraun je nach der Konzentration	
23	**Chrysoeriol**	l., intensiv orange mit schwach olivgrüner Fluor.		l., intensiv orange mit schwach olivgrüner Fluor.	l., gelb	braun	

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3 [1]	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
24	**Galangin**	l., gelb		wenig l.	l., gelb, ohne Fluorescenz	olivgrün	orangegelber, amorpher Nd. in gelber Lösung
25	**Galangin-monomethyläther**	KOH (konz.): l., intensiv gelb			l., gelb mit grüner Fluorescenz		
26	**Datiscin**	l., tiefgelb	l., tiefgelb			dunkler, bräunlichgrüner Nd.	hellgelber Nd.
27	**Datiscetin**	l., gelb			l., fahlgelb mit blaßgrüner Fluorescenz		tiefgelber Nd.
28	**Kämpferolglucosid** der Hortensienblüten.						
29	**Kämpferolrhamnosid** der australischen Akazien						
30	**Kämpferitrin**	l., schwach gelb				grünbraun	—
31	**Multiflorin**					dunkelgrün	

[1] siehe Fußnote 2 S. 902.

(Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
								22
								23

3-Oxyflavone (Flavonole).

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
	warm	warm				Phloroglucin Benzoesäure Oxalsäure	W Al: gelb Cr: olivgelb Sn: citronengelb Fe: dunkeloliv	24
								25
					Datiscetin Glucose Rhamnose			26
	heiß	Grünlichfärbung						27
amorpher Nd.					Kämpferol			28
					Kämpferol Rhamnose			29
gelber Nd.					Kämpferol Rhamnose (2 Mol.)			30
					Kämpferol Glucose Rhamnose			31

[2] siehe Fußnote 3 S. 902.

(Fortsetzung.)

Bas. Blei-acetat	Ammo-niaka-lisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung [2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
								22
								23

3-Oxyflavone (Flavonole).

Bas. Blei-acetat	Ammo-niaka-lisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung [2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
	warm	warm				Phloroglucin Benzoesäure Oxalsäure	W Al: gelb Cr: olivgelb Sn: citronengelb Fe: dunkeloliv	24
								25
					Datiscetin Glucose Rhamnose			26
	heiß	Grünlichfärbung						27
amorpher Nd.					Kämpferol			28
					Kämpferol Rhamnose			29
gelber Nd.					Kämpferol Rhamnose (2 Mol.)			30
					Kämpferol Glucose Rhamnose			31

[2] siehe Fußnote 3 S. 902.

(Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
Nd.	sehr langsam	leicht			Kämpferol Rhamnose (2 Mol.) Galaktose[3]		Besitzt fast keine färbenden Eigenschaften	32
			Eisessig: purpurn	H_2SO_4: orangerote, glitzernde Nadeln. Hydrochlorid u. -bromid sehr unbeständig		Phloroglucin p-Oxybenzoesäure Essigsäure	*W* Al: gelb Cr: braungelb Sn: citronengelb Fe: tief olivbraun	33
	warm	warm				Phloroglucin Anissäure Ameisensäure Oxalsäure	Al: schwach gelb	34
					Fisetin			35
	heiß	heiß			Fisetin ? Rhamnose			36
					Fisetin ? Rhamnose		Auf *Bw* ähnlich wie Fisetin	37
	warm Spiegelbildung	warm Spiegelbildung				Resorcin Protocatechusäure	*W* Al: braunorange Cr: rotbraun Sn: orange bis scharlachrot Fe: olivschwarz	38
	kalt	warm		HBr: +		Phloroglucin β-Resorcylsäure	Al: gelb Cr: gelb Sn: gelb Fe: oliv Cu: oliv	39
gelber Nd., ll. in Essigsäure	leicht	sehr schwer	Eisessig: purpurrot (134)		Quercetin Rhamnose[3]		Al: hellgelb Cr: bräunlich-orange Sn: orange Fe: dunkeloliv	40
					leicht spaltbar: Quercetin d-Glucose		Al: goldgelb Cr: braungelb Sn: citronengelb Fe: olivbraun	41

[2] Siehe Fußnote 3 S. 902.

Bedingungen bis zum ersten Auftreten eines Niederschlages erforderlich ist: In einem Reagensglas Vermeidung von Siedeverzug) zum Sieden erhitzt, man gibt schnell 8 Tropfen offizinelle Salz- Auftreten des Niederschlages ist bei Rutin ca. 10′, dagegen bei Xanthorhamnin 1′5″, bei Quer-

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3[1]	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
42	**Quercimeritrin**	l., tiefgelb				olivgrün	tiefroter Nd.
43	**Incarnatrin**				l., gelb mit grüner Fluorescenz		
44	**Quercetinglucosid** aus Ambrosia artemisifolia L.						
45	**Rutin**	l.				intensiv grün	in alkoholischer Lösung Nd., in wäßriger Lösung nur mit überschüssigem Bleiacetat orangegelber Nd.
46	**Quercetin**	ll., goldgelb	ll., goldgelb, Lösung wird an der Luft dunkel			dunkelgrün, Lösung wird beim Erwärmen dunkelrot	ziegelroter Nd.
47	**Quercetinmonomethyläther**	l., gelb					orangefarbener Nd.
48	**Isorhamnetin**					schwarzgrün	orangegelber Nd.
49	**Xanthorhamnin**	l., gelb	l., gelb			dunkelbraun	orangefarbener Nd. in Gegenwart von NH_3
50	**Rhamnetin**	ll., gelb	ll., gelb	warm ll., gelb		braungrün	orangefarbener Nd.

[1] Siehe Fußnote 2 S. 902.

(Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
					schwer spaltbar: Quercetin d-Glucose		Färbt sehr ähnlich wie Quercetin (Unterschied von Quercitrin und Rutin)	42
					Quercetin Glucose			43
					Quercetin Glucose			44
	leicht	—	Eisessig: purpurrot (134)		Quercetin Rhamnose Glucose (siehe Fußnote 3 auf S. 910)			45
	heiß leicht (ebenso Goldlösung)	heiß leicht	Eisessig: grün (134)	H_2SO_4 (konz.) u. Halogenwasserstoffsäuren: intensiv gelbgefärbte Salze		Phloroglucin Protocatechusäure	*W* Al: braungelb bis orange Cr: rotbraun Sn: orange Fe: grünschwarz	46
						Phloroglucin Protocatechusäure	Färbt gebeizte *Bw* ähnlich wie Quercetin	47
				H_2SO_4 (konz.): + HCl: — HBr: —		Phloroglucin Protocatechusäure	*W* Al: citronengelb Cr: orangebraun Sn: orangegelb Fe: schwach braunoliv	48
	warm (Spiegelbildung)	warm			Rhamnetin Rhamnose (siehe Fußnote 3 auf S. 910)		Färbt gebeizte *W* viel schwächer als Rhamnetin	49
	kalt	warm		H_2SO_4 (konz.): orangefarbene Nadeln HCl: — HBr: —		Phloroglucinäther Protocatechusäure	Al: kanariengelb Fe: schwarz	50

Siehe Fußnote 3 S. 902.

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3 [1]	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
51	**Rhamnazin**	l., orangegelb					orangefarbener Nd.
52	**Quercetagetin**	l., gelb. Lösung wird rasch grün, dann gelbbraun, braun u. schließlich bräunlichrot				stumpf olivgrün	schön orangeroter Nd., der langsam gelb wird
53	**Gossypitrin**	l., tiefgelb. Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser grün				olivgrün	tiefroter Nd.
54	**Gossypetin**	l., orangerot. Färbung geht beim Schütteln oder Verdünnen mit Wasser bald in Grün und dann in ein schmutziges Braun über	l., orangerot		l., orangerot	dunkelolivgrün	tiefroter Nd., der beim Kochen schmutzigbraun wird
55	**Myricitrin**	l., blaßgelb. Färbung geht an der Luft rasch in Braun über				tief grünschwarz	gelatinöser, orangegelber Nd.
56	**Myricetin**	l., grün. Beim Stehen an der Luft geht die Farbe allmählich durch Blau in Violett über	l. Die Lösung verhält sich ähnlich wie die alkalische Lösung		l.	braunschwarz	

[1] Siehe Fußnote 2 S. 902.

(Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[2]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
				H_2SO_4 (konz.): scharlachfarbenes Salz, das schon beim Kochen mit Essigsäure zerlegt wird		Phloroglucin Vanillinsäure	*W* Al: orangegelb Cr: goldgelb Sn: citronengelb Fe: olivbraun	51
				H_2SO_4 (konz.): orangerote Nadeln			*W* Cr: stumpf gelblich bis grünlichbraun Sn: bräunlichorange; *Bw* Al: grünlichgelb bis tief bräunlichgelb Fe: grünlichgrau bis intensiv bläulichschwarz	52
					Gossypetin			53
				H_2SO_4 (konz.): orangerote Nadeln HCl: + HBr: +		Protocatechusäure	*W* Al: blaß orangebraun Cr: dunkelbraun Sn: orangerot Fe: dunkelolivbraun; *Bw* Al: graubraun bis gelbbraun Fe: mausgrau bis braun	54
			Eisessig: intensive Blaufärbung, die auf Zusatz von Wasser oder verdünnten Säuren in Rot übergeht		Myricetin Rhamnose (siehe Fußnote 3 auf S. 910)		Färbt gebeizte Wolle fast genau so wie Quercitrin	
			Eisessig: Grünfärbung, die auf Zusatz von Wasser oder verdünnten Säuren in Rot übergeht	H_2SO_4 (konz.): + HCl: + HBr: +		Phloroglucin Gallussäure	*W* Al: braunorange Cr: rotbraun Sn: orangerot Fe: olivschwarz	56

[2] Siehe Fußnote 3 S. 902.

Tabelle 3.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
57	**Desmethoxymatteucinol**						
58	**Citronin**						
59	**Citronetin**					violettbraun	
60	**Naringin**	ll., intensiv gelbrot	l., intensiv gelbrot			braunrot	—
61	**Naringenin**	ll., gelb	ll., gelb		l., gelb. Farbe schlägt beim Stehen in Rot um	tief rotbraun	
62	**Isosakuranetin**	ll., gelb, durch CO_2 fällbar		kalt unl., heiß ll., gelb	l., orangegelb	braun bis purpurrot	
63	**Matteucinol**	l., gelb		unl.		blauviolett	
64	**Sakuranin**	l., intensiv gelb	l., intensiv gelb		Färbt intensiv braun und löst mit gelber Farbe	rein gelb	
65	**Sakuranetin**	ll., intensiv gelb	ll., intensiv gelb				
66	**Butin**	ll., orangerot			Färbt tiefrot und löst mit blaßgelber Farbe	tiefgrün	blaßgelber Nd.
67	**Eriodictyol**	l.		l.			
68	**Hesperidin**	ll., gelb, durch CO_2 fällbar	l. (Unterschied von Diosmin)		l., gelb. Farbe geht beim Erwärmen in Braunrot über		
69	**Hesperitin**	l., durch CO_2 fällbar	l., durch CO_2 fällbar		l., gelb	tief braunrot	Nd.
70	**Homoeriodictyol**					rotbraun	

Flavanone.

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung[1]	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
			HCl in methylalkoholischer Lösung: orangerot			siehe Matteucinol S. 884		57
					Citronetin			58
			+					59
in konzentrierter Lösung Nd.	+				Naringenin Glucose (8) Rhamnose			60
			HCl: rotviolett (15)					61
			HCl (konz.): tiefrot (violettrot)			Phloroglucin Anissäure		62
			HCl in methylalkoholischer Lösung: rot			p-Methoxyzimtsäure 2,4-Dimethylphloroglucin		63
—					Sakuranetin Traubenzucker			64
			HCl: purpurrot			Essigsäure p-Oxybenzoesäure Phloroglucin		65
			HCl: scharlachrot (147)	H_2SO_4 (konz.): — HCl: — HBr: —		Resorcin Protocatechusäure	Färbt nur sehr schwach (Unterschied von Butein)	66
			HCl: violettrot					67
		—			Hesperitin Glucose (8) Rhamnose			68
			HCl: purpurrot (14, 141)			Protocatechusäure		69
			HCl: violettrot			Phloroglucin Protocatechusäure		70

[1] Siehe Fußnote 3 S. 902.

Tabelle 4. Isoflavone

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
71	**Daidzin**	l., gelb				violett (mit überschüssigem $FeCl_3$ graugelb)	
72	**Daidzein**				l. mit blauer Fluorescenz		
73	**Genistin**	l., gelb	l., gelb	l., gelb		violett (mit überschüssigem $FeCl_3$ schmutzigbraun)	
74	**Genistein**	l., gelb			l., hellgelb mit schwacher, bläulichgrüner Fluoreszenz im Lichte eines Eisenbogens	purpurrot bis violett (mit überschüssigem $FeCl_3$ bräunlich grün)	
75	**Prunitrin**						
76	**Prunetin**	l., hellgelb				bräunlichrot (mit überschüssigem $FeCl_3$ schmutzig grün)	
77	**Isoflavonglucosid D der Soja hispida** (Walz)	l., gelb		l., gelb			
78	**Aglucon D** (Walz)	l., schwach gelb				—	
79	**Pseudo-Baptisin**	ll.			färbt gelbbraun, später orangerot		
80	**Pseudo-Baptigenin**	ll., wird durch Säuren wieder ausgefällt	l. bei gelindem Erwärmen				

und Xanthone.

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
					Daidzein Glucose			71
					Genistein Glucose			73
citronengelber Nd.			HCl: ganz schwache Gelbtönung (164)	H_2SO_4 (konz.): feine, hellgelbe Nadeln		Phloroglucin p-Oxyphenylessigsäure	Färbt Al-Beizen schwach gelb	74
					Prunetin Glucose			
				H_2SO_4 (konz.): hellgelbe Nadeln, äußerst leicht zersetzlich				76
					Aglucon D (WALZ)			
					Pseudo-Baptigenin d-Glucose Rhamnose			79
	schwach (nach längerer Zeit)	—						80

Tabelle 4.

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
81	**Tectoridin**	l., tiefgelb					
82	**Tectorigenin**					blaugrün	
83	**Iridin**	l., tiefgelb			l., gelb	stumpf rötlichviolett (mit überschüssigem $FeCl_3$ stumpf olivgrün)	
84	**Irigenin**	l., blaßgelb, nicht fluorescierend			l., blaßgelb, nicht fluorescierend	rötlichviolett	
85	**Euxanthon**	l.	l.			grün	
86	**Gentisin**	ll., goldgelb					

Tabelle 5. Einige weniger

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
87	**Cyanomaclurin**	Beim Erwärmen tief indigoblaue Färbung, die in Grün und dann in Braungelb übergeht				violett in wäßriger Lösung	

(Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
	+	+			Siedende 20proz. H_2SO_4: Tectorigenin Glucose			81
	+	+						82
					Irigenin d-Glucose		*W* Al: sehr schwach gelb Cr: grauoliv Sn: noch schwächer gelb als auf Al Fe: blaßbraun Die Ausfärbungen sind meist etwas schwächer als die mit Irigenin, sie werden auf Kreidezusatz leuchtender	83
							W Al: sehr blaßgelb Cr: hell gelblich-oliv Sn: sehr blaßgelb Fe: schokoladebraun	84
Nd. in alkoholischer Lösung						(Euxanthonsäure) Hydrochinon Resorcin	*W* u. *Bw* Cr: ockergelb Es ist wesentlich farbschwächer als die Salze der Euxanthinsäure	85
	+		HCl: violettrot (139)					86

bekannte Farbstoffe.

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_3$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
weißer Nd.						Phloroglucin β-Resorcylsäure		

Tabelle 5. Einige weniger

Nr.	Substanz	Alkali	NH_3	Alkalicarbonat	H_2SO_4 (konz.)	Alkoholisches $FeCl_3$	Bleiacetat
88	**Maclurin**	l., gelb. Die Lösung bräunt sich beim Stehen	l., gelb		l., gelb	intensiv dunkelgrün, nach einiger Zeit grünschwarzer Nd.	gelber Nd.
89	**Hibiscetin**	l., gelb					
90	**Centaurein**	l.	l., goldgelb	l., goldgelb	l., goldgelb, in der Wärme geht die Farbe in Rot, dann rasch in Schwarz über		Nd.
91	**Centaureidin**		l., goldgelb	l., goldgelb, wird durch verd. H_2SO_4 krystallisiert ausgefällt	l., goldgelb	schmutzig braun in sehr verd. Lösung	
92	**Farbstoff des Akazienholzes**	ll., rot, auf Zusatz von Säuren gelb					
93	**Aglucon des Akazienfarbstoffes**	sll., intensiv bläulichrot, auf Zusatz von Säuren gelb (sehr empfindliche Reaktion)				violett	
94	**Tricin**	l., gelb				rotbraun	gelber Nd.

bekannte Farbstoffe. (Fortsetzung.)

Bas. Bleiacetat	Ammoniakalisches $AgNO_2$	Fehling	Reduktion mit Mg + Säure in alkoholischer Lösung	Oxoniumsalze in siedender Eisessiglösung erhalten	Hydrolytische Spaltung	Kalischmelze	Ausfärbungen	Nr.
	+	+	HCl: rot (139)					88
							Färbt gebeizte *Bw*	89
Nd.		—			Centaureidin Glucose (29, 30) (siehe Fußnote 3 auf S. 910)			90
								91
					Aglucon des Akazienfarbstoffes Zucker			92
						β-Resorcylsäure		93
				H_2SO_4: glänzende orange Nadeln			*W* Al: hellgelb Cr: intensiv gelbgrün Fe: hellbraun	94

Tabelle 6. Absorptionsspektren der Flavone, 3-Oxyflavone (Flavonole), Flavanone, Isoflavone, Xanthone und des Maclurins. Siehe S. 901.

Nr.	Substanz	Lage der Absorptionsmaxima (Frequenz)[1] In $^1/_{10000}$-mol. alkoholischer Lösg. I. Band	II. Band	Reduktionsprodukte In $^1/_{1000}$-mol. alkoh. Lösg. mit Mg-Pulver und HCl (konz.) dargestellt I. Band	II. Band	Literatur	Nr.
1	Flavon (Muttersubstanz) und Acetylderivate	3500	4050	—	—	(136)	1
2	**Primetin**	3000[2]	3750	—	—	(94, 56)	2
3	**Toringin** . . .	3150	[3750][3]	—	—	(156, 51)	3
4	**Chrysin**	3000, 3100, 3200	3750	2200	3500	(136, 155, 158, 51, 56)	4
7	**Baicalin** . . .	[3100][2]	3500	—	—	(128)	7
8	**Baicalein** . . .	3000	3700	—	—	(128, 54[5], 56)	8
9	**Wogonin** . . .	3150[2] [3000][2]	3500 [3600]	—	—	(128, 54[5], 55, 56)	9
10	**Apiin**	3000	3800	—	—	(156, 51)	10
11	**Apigenin** . . .	3000	[3750] [4050]	2100 [2000][4]	3500 [3500][4]	(123, 132, 136, 49, 156, 158, 51, 7)	11
12	**Acaciin**	[3000]	[3800]	—	—	(49, 156)	12
13	**Acacetin** . . .	3000	3800	2100	3500	(49, 158)	13
14	**Scutellarin** . .	3000	[3500]	—	—	(128, 51)	14
15	**Scutellarein** . .	3000	3500	—	—	(128, 51, 55, 56)	15
19	**Luteolin** . . .	3000	[3950]	1950	3500	(136, 158)	19
24	**Galangin** . . .	2650, 2700	3800	1950	3500	(136, 155, 158)	24
30	**Kämpferitrin** .	3000	3800	1900	3500	(156, 158)	30
32	**Robinin**	3000	3800	—	—	(156)	32
33	**Kämpferol** . .	2650	3800	1900	3500	(136, 156, 158, 78, 56)	33
34	**Kämpferid** . .	2650	3800	1900	3500	(136, 155, 158)	34
39	**Morin**	2750	3900	1950	3500	(155, 158)	39
40	**Quercitrin** . . .	3000	3800	1850	3500	(123, 132, 156, 158)	40
45	**Rutin**	2650 [2850]	3800	1850	3500	(117, 156, 158, 159, 56)	45
46	**Quercetin** . . .	2650	3900	1850 [2000]	3500	(136, 155, 158, 9, 56)	46
48	**Isorhamnetin** .	2650	[3950]	—	—	(136)	48
55	**Myricitrin** . . .	2900	[3750]	1800	3500	(156, 158)	55
56	**Myricetin** . . .	2650	3800	1800	3500	(136, 155, 156, 158, 56)	56

[1] Y. SHIBATA und K. KIMOTSUKI nehmen für Frequenz die reziproke Wellenlänge, multipliziert mit 10^4.

[2] Horizontaler Teil (oder Knick) der Kurve: Andeutung eines Absorptionsbandes (94).

[3] Die in eckigen Klammern angegebenen Zahlen wurden durch Ablesen aus den Kurvenbildern ermittelt (Interpolation).

[4] Absorptionsmaxima der Flavyliumsalze (dargestellt durch Reduktion mit Natriumamalgam und Fällung mit Salzsäure) in $^1/_{10000}$-mol. alkohol. Lösung (7).

[5] Bei der Beurteilung der Absorptionskurven stößt man in dieser Arbeit auf allerlei Widersprüche, die offenbar darauf zurückzuführen sind, daß in Fig. 1 die Numerierung der Kurven und bei Fig. 4 und 5 die Unterschriften verwechselt wurden.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	Lage der Absorptionsmaxima (Frequenz)[1]					Nr.
		In $^1/_{10000}$-mol. alkoholischer Lösg.		Reduktionsprodukte In $^1/_{1000}$-mol. alkoh. Lösg. mit Mg-Pulver und HCl (konz.) dargestellt.		Literatur	
		I. Band	II. Band	I. Band	II. Band		
57	**Desmethoxy-matteucinol** .	—	[3470][3]	—	—	(43)	57
60	**Naringin** . . .	[3000][2]	[3500]	—	—	(137)	60
61	**Naringenin** . .	3000[2]	3500	[2000][4]	[3500][4]	(137, 7)	61
62	**Isosakuranetin**	[2950]	[3450]	—	—	(53)	62
63	**Matteucinol** . .	—	[3440]	—	—	(43)	63
65	**Sakuranetin** . .	[3000]	[3500]	[1950][4]	[3500][4]	(13, 7)	65
68	**Hesperidin** . . .	[3000]	[3500]	—	—	(15)	68
69	**Hesperitin** . . .	[3000][2]	[3500]	[2050][4]	[2600][4]	(15, 7)	69
81	**Tectoridin** . . .	[3000][2]	[3800]	—	—	(11, 12)	81
82	**Tectorigenin** . .	[3000][2]	[3750]	—	—	(11, 12)	82
83	**Iridin**	[3000][2]	[3750]	—	—	(11, 12)	83
84	**Irigenin**	[3000][2]	[3750]	—	—	(11, 12)	84
85	**Euxanthon** . .	2600	3500	—	—	(158)	85
88	**Maclurin** . . .	—	3250	—	—	(157)	88

Literatur.

Zeitschriftenzitate sind im allgemeinen nur ab 1914 angegeben:

(*1*) ANDERSON, J. A., u. A. G. PERKIN: Soc. **1931**, 2624; C. **1932 I**, 84. — (*2*) ASAHINA, Y.: Arch. der Pharm. **246**, 259 (1908); C. **1908 II**, 253. — (*3*) ASAHINA, Y., u. J. ASANO: B. **63**, 429 (1930); C. **1930 I**, 1947. — (*4*) ASAHINA, Y., u. C. HASEGAWA: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1919**, 485. — (*5*) ASAHINA, Y., u. M. INUBUSE: Ebenda Nr. 550 u. 553. — (*6*) B. **61**, 1514 (1928); C. **1928 II**, 669. — (*7*) B. **61**, 1646 (1928); Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 1086; C. **1928 II**, 2025. — (*8*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 11 (1929); C. **1929 I**, 2429. — (*9*) B. **64**, 1256 (1931); C. **1931 II**, 573. — (*10*) ASAHINA, Y., G. NAKAGOME u. M. INUBUSE: B. **62**, 3016 (1929); C. **1930 I**, 529. — (*11*) ASAHINA, Y., B. SHIBATA u. Z. OGAWA: Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 1093 (1928). — (*12*) Ebenda **48**, 150 (1928); C. **1929 I**, 912. — (*13*) ASAHINA, Y., J. SHINODA u. M. INUBUSE: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1927**, 1011. — (*14*) Ebenda **1927**, 133; C. **1928 I**, 1672. — (*15*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 29 (1928); C. **1928 II**, 49. — (*16*) ATTREE, G. F., u. A. G. PERKIN: Soc. **1927**, 234; C. **1927 I**, 2427.

(*17*) BADHWAR, J. C., K. S. KANG u. K. VENKATARAMAN: Soc. **1932**, 1111. — (*18*) BAKER, W.: Soc. **1928 I**, 1022—1027; C. **1928 II**, 158. — (*19*) BAKER, W., R. NODZU u. R. ROBINSON: Soc. **1929**, 74; C. **1929 I**, 2188. — (*20*) BAKER, W., u. R. ROBINSON: Soc. **127**, 1981 (1925); C. **1926 I**, 390. — (*21*) Soc. **1926**, 2713; C. **1927 I**, 433. — (*22*) Soc. **1928**, 3117; C. **1929 I**, 899. — (*23*) BARGELLINI, G.: Gazz. chim. ital. **45 I**, 69 (1915); C. **1915 I**, 1125. — (*24*) Gazz. chim. ital. **49 II**, 47 (1919); C. **1920 I**, 75. — (*25*) BARGELLINI, G., u. L. MONTI: Gazz. chim. ital. **45 I**, 64 (1915); C. **1915 I**, 1125. — (*26*) BARGELLINI, G., u. E. PERATONER: Gazz. chim. ital. **49 II**, 64 (1919); C. **1920 I**, 76. — (*27*) BARGER, G., u. W. STARLING: Soc. **107**, 414, 420 (1915); C. **1915 II**, 231. — (*28*) BINAGHI, R., u. P. FALQUI: Annali chim. appl. **15**, 386 (1925); C. **1926 II**, 44. — (*29*) BRIDEL, M., u. C. CHARAUX: C. r. d. l'Acad. des sciences **175**, 833 (1922); Journ. Pharm. et Chim. [7] **27**, 409 (1923); C. **1923 III**, 1282. — (*30*) C. r. d. l'Acad. des sciences **175**, 1168 (1922); Journ.

[1] Siehe Fußnote 1 S. 924. Siehe Fußnote 2 S. 924.
[3] Siehe Fußnote 3 S. 924. Siehe Fußnote 4 S. 924.

Pharm. et Chim. [7] 28, 5 (1923); C. **1923 III**, 1283. — (*31*) C. r. d. l'Acad. des sciences **181**, 925 (1925); C. **1926 I**, 2208. — (*32*) Bull. Soc. Chim. biol. 8, 35 (1926). — (*33*) BRUNSWIK, H.: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **39**, 208; C. **1921 III**, 1359. — (*34*) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I **131**, 221—232 (1922/23); Anz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **1922**, Nr. 15, 127; Bot. Zentralblatt **2**, 15 (1923).

(*35*) CHARAUX, C.: C. r. d. l'Acad. des sciences **178**, 1312—1314 (1924); C. **1924 II**, 49. — (*36*) Bull. Soc. Chim. biol. **6**, 641—645 (1924); C. **1924 II**, 2665. — (*37*) C. r. d. l'Acad. des sciences **180**, 1419 (1925); C. **1925 II**, 408. — (*38*) Bull. Soc. Chim. biol. 8, 915 (1926); C. **1926 II**, 2922.

(*39*) DEUSS, J. J. B.: Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 623; C. **1923 III**, 1090.

(*40*) EVEREST, A. E.: Proc. Royal Soc. London, Ser. B **87**, 444 (1914); C. **1914 II**, 574. — (*41*) Proc. Royal Soc. London, Ser. B **88**, 326 (1915); C. **1915 II**, 901.

(*42*) FREUDENBERG, K., u. E. VOLLBRECHT: A. **429**, 303 (1922); C. **1923 I**, 545. — (*43*) FUJISE, S.: Scient. Papers Inst. physic. chem. Res. **11**, 111 (1929); C. **1930 I**, 236. — (*44*) FUKUDA, M.: Bull. chem. Soc. Jap. **3**, 53; C. **1928 I**, 2100.

(*45*) GERNGROSS, O., u. H. HÜBNER: Collegium **1927**, 426; C. **1928 I**, 458; B. **60**, 2094 (1927); C. **1928 I**, 873. — (*46*) Collegium **1927**, 431; C. **1928 I**, 458. — (*47*) GERNGROSS, O., G. SANDOR u. K. TSOU: Collegium **1927**, 21; C. **1927 II**, 533.

(*48*) HATTORI, S.: Acta Phytochim. **2**, 99—112 (1925); C. **1926 I**, 955. — (*49*) Acta Phytochim. **2**, 109 (1925); C. **1926 I**, 956. — (*50*) Acta Phytochim. **4**, 41—61 (1928); C. **1928 II**, 1090. — (*51*) Acta Phytochim. **4**, 63—75 (1928); C. **1928 II**, 1091. — (*52*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 144 (1928); C. **1929 I**, 761. — (*53*) Acta Phytochim. **4**, 219—226 (1929); C. **1929 II**, 1803. — (*54*) Acta Phytochim. **5**, 99—116 (1930); C. **1931 I**, 1760. — (*55*) Acta Phytochim. **5**, 219—237 (1931); C. **1932 I**, 2043. — (*56*) Acta Phytochim. **6**, 131—154 (1932). — (*57*) HATTORI, S., u. K. HAYASHI: Acta Phytochim. **5**, 213—218 (1931); C. **1932 I**, 2043. — (*58*) HAZLETON, E. O., u. M. NIERENSTEIN: Amer. Soc. **46**, 2103 (1924); C. **1924 II**, 2339. — (*59*) HEYL, F. W.: Amer. Soc. **41**, 1285 (1919); C. **1919 III**, 1015. — (*60*) HIROSE, Y.: Journ. Tokyo Chem. Soc. **30**, 1170 (1909); Ber. Pharm. Ges. Japan **1909**, 1. — (*61*) HOESCH, K., u. T. v. ZARZECKI: B. **50**, 467 (1917); C. **1917 I**, 863.

(*62*) JUSTIN-MUELLER, E.: Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**, 844 (1920); C. **1921 II**, 360.

(*63*) KALFF, J., u. R. ROBINSON: Soc. **127**, 1968 (1925); C. **1926 I**, 388. — (*64*) KARRER, P., u. K. SCHWARZ: Helv. **11**, 916 (1928); C. **1928 II**, 2470. — (*65*) KING, F. E., u. A. ROBERTSON: Soc. **1931**, 1704; C. **1931 II**, 2165. — (*66*) KISSER, J.: Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I **132**, 19—33 (1923); Bot. Zentralblatt **4**, 113 (1924/25). — (*67*) KLEIN, G.: Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I **129**, 341—396 (1920). — (*68*) Ebenda S. 347. — (*69*) Ebenda S. 377. — (*70*) Ebenda S. 383. — (*71*) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I, **130**, 247—263 (1921); Anz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **1921**, Nr. 18, 141; Bot. Zentralblatt 1, 236 (1922). — (*72*) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I **130**, 295—306 (1921). — (*73*) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I **131**, 23—46 (1922); Anz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **59**, Nr. 2/3, 25 (1922); Bot. Zentralblatt **1**, 236 (1922). — (*74*) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I **131**, 24 (1922). — (*75*) Ebenda S. 44. — (*76*) KLEIN, G., u. O. WERNER: Ztschr. f. physiol. Ch. **143**, 9—32 (1925); Bot. Zentralblatt **5**, 458 (1925). — (*77*) KONDO, H., u. K. ENDO: Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 182 (1929); C. **1930 I**, 2568. — (*78*) KONDO, H., K. IWAMOTO u. Y. KUCHIHA: Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 237 (1929). — (*79*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 35 (1929); C. **1929 I**, 2994. — (*80*) KUHN, R., u. TH. WAGNER-JAUREGG: B. **61**, 2506 (1928); C. **1929 I**, 1008.

(*81*) LAIRE, G. DE, u. F. TIEMANN: B. **26**, 2015 (1893). — (*82*) LÉSKIEWICZ, J., u. L. MARCHLEWSKI: B. **47**, 1599 (1914); C. **1914 II**, 141. — (*83*) LOVECY, A., R. ROBINSON u. S. SUGASAWA: Soc. **1930**, 820; C. **1930 II**, 243.

(*84*) MALKIN, T., u. M. NIERENSTEIN: B. **61**, 791 (1928); C. **1928 I**, 2399. — (*85*) Amer. Soc. **52**, 2864 (1930); C. **1930 II**, 2652. — (*86*) B. **64**, 1976 (1931); C. **1931 II**, 2996. — (*87*) MEUNIER, L., u. A. BONNET: C. r. d. l'Acad. des sciences **180**, 2038 (1925); C. **1925 II**, 1657; Journ. Soc. Leather Trades Chemists **9**, 340 (1925); C. **1926 I**, 554; C. r. d. l'Acad. des sciences **181**, 465 (1925); C. **1926 I**, 591. — (*88*) MEUNIER, L., u. A. JAMET: Le Cuir Technique 18, 165; Journ. internat. Soc. Leather Trades Chemists **10**, 166; C. **1926 II**, 2140. — (*89*) MOLISCH, H.: Monatshefte f. Chemie **22**, 680 (1901); Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien I **110**, 185 (1901). — (*90*) Mikrochemie der Pflanze, 3. Aufl., S. 227. 1923. — (*91*) MÜLLER, H.: Soc. **107**, 872 (1915); C. **1915 II**, 473. — (*92*) MÜNDLER, K.: C. **1927 I**, 659. — (*93*) MUNESADA, T.: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1924**, 185.

(*94*) NAGAI, W., u. S. HATTORI: Acta Phytochim. **5**, 1—8 (1930); C. **1930 II**, 409. — (*95*) NAKAOKI, T.: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1927**, Nr. 540, 27; C. **1927 I**, 2660. — (*96*) NIERENSTEIN, M.: Journ. Indian Chem. Soc. 8, 144 (1931); C. **1931 II**, 1009. — (*97*) NOACK, K.: Ztschr. f. Botanik **10**, 574 (1918). — (*98*) Ebenda **14**, **7** (1922).; Bot. Zentralblatt 1, 235 (1922).

(*99*) **Oesterle, O. A.**: Arch. der Pharm. **256**, 119; C. **1918 II**, 372. — (*100*) **Oesterle, O. A., u. R. Kueny**: Arch. der Pharm. **255**, 310 (1917); C. **1917 II**, 547. — (*101*) **Oesterle, O. A., u. G. Wander**: Helv. 8, 528 (1925); C. **1926 I**, 417.

(*102*) **Parry**: The Chemistry of Essential Oils and Artificial Parfumes, 3. Aufl., **1**, 92. — (*103*) **Petrie, J. M.**: Biochem. Journ. 18, 957 (1924); C. **1925 I**, 238. — (*104*) **Piccard, J., u. E. Oppenheim**: Helv. **6**, 1009 (1923). — (*105*) **Power, F. B., u. A. H. Salway**: Soc. **97**, 233 (1910); C. **1910 I**, 1266. — (*106*) **Power, F. B., u. F. Tutin**: C. **1907 II**, 917.

(*107*) **Rabaté, J.**: Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 974 (1930); C. **1931 I**, 1772. — (*108*) **Robertson, A., u. R. B. Waters**: Soc. **1929**, 2241; C. **1930 I**, 512. — (*109*) **Robinson, R., u. G. Schwarzenbach**: Soc. **1930**, 824; C. **1930 II**, 244. — (*110*) **Robinson, R., u. K. Venkataraman**: Soc. **1926**, 2345; C. **1926 II**, 2911. — (*111*) **Robinson, R., u. R. Willstätter**: B. **61**, 2504 (1928); C. **1929 I**, 398. — (*112*) **Rosenmund, K. W., u. M. Rosenmund**: B. **61**, 2609 (1928); C. **1929 I**, 397.

(*113*) **Sando, C. E.**: Journ. Biol. Chem. **64**, 71; C. **1925 II**, 829; Journ. Biol. Chem. **68**, 407; C. **1926 II**, 902. — (*114*) Journ. Biol. Chem. **94**, 675 (1932); C. **1932 I**, 1908. — (*115*) **Sando, C. E., u. H. H. Bartlett**: Journ. Biol. Chem. **41**, 495; C. **1920 III**, 199. — (*116*) Journ. Agricult. Research **22**, 1 (1921); C. **1922 I**, 49; Journ. Biol. Chem. **54**, 629; C. **1923 I**, 352. — (*117*) **Sando, C. E., u. J. U. Lloyd**: Journ. Biol. Chem. **58**, 737; C. **1924 I**, 2273. — (*118*) **Schantl, E.**: Mikrochemie **2**, 174 (1924); C. **1925 I**, 1770. — (*119*) **Schmid, L., u. K. Pietsch**: Monatshefte f. Chemie **57**, 305—322 (1930); Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb **139**, 971—988 (1930); C. **1931 I**, 2884. — (*120*) **Schmid, L., u. A. Waschkau**: Monatshefte f. Chemie **49**, 83 (1928); Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb **137**, 83 (1928); C. **1928 II**, 1778. — (*121*) **Shibata, B.**: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1927**, Nr. 543, 61; C. **1927 II**, 839. — (*122*) **Shibata, K.**: Bot. Mag. **29**, 121 (1915). — (*123*) Ebenda **29**, 130 (1915). — (*124*) **Shibata, K., u. S. Hattori**: Acta Phytochim. **5**, 117 (1930); C. **1931 I**, 1761. — (*125*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **51**, 15 (1931); C. **1931 I**, 3358. — (*126*) **Shibata, K., S. Iwata u. M. Nakamura**: Bot. Mag. Tokyo **36**, (1)—(14), 18 (1922); Bot. Zentralblatt **2**, 300 (1923). — (*127*) Acta Phytochim. **1**, 105—139 (1923); C. **1923 III**, 245. — (*128*) **Shibata, K., S. Iwata, M. Nakamura u. Y. Shibata**: Acta Phytochim. **1**, 134—137 (1923); C. **1923 III**, 247. — (*129*) **Shibata, K., u. M. Kishida**: Bot. Mag. **29**, 304, 316 (1915). — (*130*) **Shibata, K., u. J. Nagai**: Ebenda **30**, 153 (1916). — (*131*) **Shibata, K., J. Nagai u. M. Kishida**: Journ. Biol. Chem. **28**, 100 (1916/17). — (*132*) Ebenda **28**, 108 (1916/17). — (*133*) **Shibata, K., Y. Shibata u. J. Kasiwagi**: Amer. Soc. **41**, 215 (1919); C. **1919 III**, 541. — (*134*) Amer. Soc. **41**, 217 (1919); C. **1919 III**, 542. — (*135*) **Shibata, Y., u. K. Kimotsuki**: Journ. Chem. Soc. Tokyo **39**, 771 (1918). — (*136*) Acta Phytochim. **1**, 91—104 (1923); C. **1923 III**, 244. — (*137*) **Shibata, Y., u. W. Nagai**: Acta Phytochim. **2**, 37 (1924); C. **1924 II**, 1689. — (*138*) **Shibata, Y., u. K. Shibata**: Journ. Chem. Soc. Jap. **41**, 35 (1920); Acta Phytochim. **4**, 363 (1929); C. **1930 I**, 2261. — (*139*) **Shinoda, J.**: Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 35 (1928). — (*140*) Ebenda **48**, 173 (1928); C. **1929 I**, 1215. — (*141*) **Shinoda, J., u. M. Kawagoye**: Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 119 (1928); C. **1929 I**, 245. — (*142*) **Shinoda, J., u. S. Sato**: Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 109 (1928); C. **1928 II**, 1885. — (*143*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 117 (1928); C. **1929 I**, 244. — (*144*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 5 (1929); C. **1929 I**, 1941. — (*145*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 7 (1929); C. **1929 I**, 1942. — (*146*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **51**, 78, 576 (1931); C. **1931 II**, 2326. — (*147*) **Shinoda, J., S. Sato u. M. Kawagoye**: Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 123 (1929); C. **1930 I**, 229. — (*148*) **Shinoda, J., S. Ueyeda u. D. Sato**: Journ. Pharm. Soc. Jap. **50**, 65 (1930); C. **1930 II**, 2645. — (*149*) **Shinoda, J., u. S. Uyeda**: Journ. Pharm. Soc. Jap. **49**, 97 (1929); C. **1929 II**, 1547. — (*150*) **Shriner, R. L., u. E. C. Kleiderer**: Amer. Soc. **51**, 1267 (1929); C. **1929 I**, 3097. — (*151*) **Späth, E., u. E. Lederer**: B. **63**, 743 (1930); C. **1930 I**, 2427. — (*152*) **Späth, E., u. O. Schmidt**: Monatshefte f. Chem. **53/54**, 454 (1929); Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb **138** Suppl., 454—470 (1929); C. **1930 I**, 78; Bot. Zentralblatt **17**, 211 (1930). — (*153*) **Spoelstra, D. B., u. M. J. van Royen**: Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 370 (1929); C. **1929 I**, 2655.

(*154*) **Takahashi, D.**: Mitt. med. Fakult. kaiserl. Univ. Tokyo **1**, 307 (1899). — (*155*) **Tasaki, T.**: Acta Phytochim. **2**, 119—128 (1925); C. **1926 I**, 956. — (*156*) Acta Phytochim. **2**, 129—138 (1925); C. **1926 I**, 957. — (*157*) Acta Phytochim. **2**, 199—205 (1926); C. **1927 II**, 2190. — (*158*) Acta Phytochim. **3**, 1—20 (1927); C. **1927 II**, 1331. — (*159*) Acta Phytochim. **3**, 259 (1927); C. **1927 II**, 1951. — (*160*) **Tunmann, O.**: Pharm. Zentralhalle **55**, 619 (1914). — (*161*) Ebenda **56**, 135 (1915); C. **1915 I**, 1323. — (*162*) **Tutin, F., u. H. W. B. Clewer**: Soc. **95**, 81 (1909); C. **1909 I**, 1165.

(*163*) **Venkataraman, K.**: Soc. **1929**, 2223; C. **1929 II**, 3228.

(*164*) **Walz, E.**: A. **489**, 118—155 (1931); C. **1931 II**, 3001—3004. — (*165*) A. **489**, 120, 133, 136, 138, 151—155 (1931); C. **1931 II**, 3003. — (*166*) **Weevers, Th.**: Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Proc. **33**, 778 (1930); C. **1931 I**, 97; Bot. Zentralblatt **19**, 270 (1931). — (*167*) **Wessely, F., u. G. H. Moser**: Monatshefte f. Chemie **56**, 97 (1930); Sitzungs-

ber. Akad. Wiss. Wien IIb **139**, 367 (1930); C. **1930 II**, 2265; Bot. Zentralblatt **19**, 269 (1931). — *(168)* WESTER, D. H.: Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 707 (1921); C. **1928 I**, 709. — *(169)* WILLSTÄTTER, R.: B. **47**, 2874 (1914); C. **1914 II**, 1362. — *(170)* WILLSTÄTTER, R., u. H. MALLISON: Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1914**, 775; C. **1914 II**, 1358.

(171) YAMAMOTO, R., u. Y. OSHIMA: Journ. Agricult. chem. Soc. Jap. Nr. **79**, 312 (1931).

(172) ZETZSCHE, F., u. A. LOOSLI: A. **445**, 296 (1925); C. **1926 I**, 1211. — *(173)* ZOLLER, H. F.: Journ. Ind. and Engin. Chem. **10**, 364; C. **1918 II**, 635.

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Flavone, Flavanone, Isoflavone und Xanthone[1].

Von **M. HADDERS** und **C. WEHMER** Hannover.

Übersicht.

a) Flavone: 1. Flavon, 2. Toringin, 3. Chrysin, 4. Tectochrysin, 5. Pratol, 6. Baicalin, 7. Baicalein, 7a. Wogonin, 8. Apiin, 9. Apigenin, 10. Acaciin, 11. Acacetin, 12. Scutellarin, 13. Scutellarein, 14. Lotusin, 15. Lotoflavin, 16. Galuteolin, 17. Luteolin, 18. Oxyapiinmethyläther, 19. Diosmin, 20. Diosmetin, 21. Chrysoeriol, 22. Flavone zum Teil unbekannter Art.

b) 3-Oxyflavone (Flavonole): 1. Galangin, 2. Galanginmonomethyläther, 3. Datiscin, 4. Datiscetin, 5. Kämpferol, 6. Kämpferolrhamnosid, 7. Kämpferid, 8. Kämpferitrin, 9. Multiflorin, 10. Robinin, 11. Fustin, 12. Fustin-Tannid, 13. Fisetin, 14. Fisetinglucosid, 15. Morin, 16. Quercitrin, 17. Isoquercitrin, 18. Quercimeritrin, 19. Incarnatrin, 20. Isotrifolin, 21. Rutin, 22. Quercetin, 23. Quercetinmonomethyläther, 24. Xanthorhamnin, 25. Rhamnetin, 26. Rhamnazin, 27. Isorhamnetin, 28. Quercetagetin, 29. Gossypitrin, 30. Gossypetin, 31. Myricitrin, 32. Myricetin, 33. Primetin.

c) Flavanone: 1. Naringin, 2. Naringenin, 3. Matteucinol, 4. Desmethoxymatteucinol, 5. Sakuranin, 6. Sakuranetin, 7. Isosakuranetin, 8. Butin, 9. Eriodictyol, 10. Homo-Eriodictyol, 11. Hesperidin u. Hesperetin[2].

d) Isoflavone: 1. Genistin u. Genistein, 1a. Daidzin u. Daidzein, 2. Prunitrin, 3. Prunetin, 3a. Pseudo-Baptisin u. Pseudo-Baptigenin, 4. Tectoridin, 5. Tectorigenin, 6. Iridin, 7. Irigenin.

e) Xanthone: 1. Euxanthon, 2. Gentisin.

f) Sonstige gelbe Farbstoffe: 1. Cyanomaclurin, 2. Maclurin, 3. Hibiscetin, 4. Wogonin, 5. Centaurein, 6. Centaureidin, 7. Tricin.

a) Flavone.

1. Flavon, $C_{15}H_{10}O_2$.

Vorkommen: Hauptsächlich bei Dicotylen in einer Mehrzahl von Familien als Abscheidung, insbesondere von Blüten und Blättern.

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L. (*Salisburia adiantifolia* SM.), Ginkgo (Blätter); unsicher!, vielleicht ein *Flavon* oder *Flavonol*.

Fam. **Ranunculaceae:** Von *Blüten* folgender: *Nigella damascena* L., Türkischer Schwarzkümmel. — *Delphinium Consolida* L., Feldrittersporn. — *Ranunculus nemorosus* DC. — *Thalictrum aquilegifolium* GREN., Wiesenraute.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus Pissardi* CARR. (rote Herbstblätter).

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Samenschale).

Fam. **Primulaceae:** *Primula acaulis* HILL. (*P. vulgaris* HUDS.), Stengellose Primel (Blüten). — *P. Kewensis* hort. (Kraut). — *P. Auricula* L., Aurikel (Blätter und Blüten). — *P. farinosa* L., Mehlige Primel (Blätter, Blütenstiele und Kapseln). — *P. malacoides* FR. — *P. verticillata* FORSK. — *P. petiolaris* WALL. var. *pulverulenta* HOOK. — *P. Hookeri* WATT. — *P. capitellata* BOISS. — *P. algida* AD. — *P. capitata* HOOK. — *P. denticulata* SM. var. *Cashmiriana* HOOK. — *P. stricta* HORN. — *P. scotica* HOOK. — *P. longiflora* ALL. — *P. frondosa* JANK. — *P. minutissima* JACQ. — *P. Heydei* WATT. — *P. Stuartii* WALL. — *P. nivalis* PALL.-Variet. — *P. Faurirae*

[1] Literatur s. C. WEHMER: Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. 1929/31. — CZAPEK: Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., **3**, 402. 1921. — GILG, SCHÜRHOFF u. R. HOFMANN in WIESNER: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 4. Aufl., **1**, 211. 1927. — RUPE u. ALTENBURG in ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon **6**, 23. 1911. — G. KLEIN u. WERNER: Ztschr. f. physiol. Ch. **143**, 9 (1925). — G. KLEIN: Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I **131**, 40 (1923). — BRUNSWIK, ebenda **131**, 221 (1923). — Auch RUPE u. SCHAERER, S. 925.

[2] Ersteres s. S. 849!

FR. — *P. japonica* GRAY. — *P. Palinuri* PET. — *P. marginata* CURT. — *P. pubescens* JACQ. (= *P. Auricula* L. × *hirsuta* ALL.). — *P. americana* RYDB. — *P. longipes* FR. et SINT. — *P. sinensis* LDL. — *Cortusa Matthioli* L. — *Dionysia revoluta* BOISS. — *D. tapetodes* BUG. — *D. diapensiifolia* BOISS.

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus arvensis* L., Ackerwinde (Corolle). — *C. sepium* L., Zaunwinde (ebenso). — *Cuscuta europaea* L., Fadenseide (Griffel).

Fam. **Labiatae:** *Salvia hispanica* L. und *S. verticillata* L. (Blüte); mikrochemischer Nachweis.

Fam. **Compositae:** *Senecio Jacobaea* L., Jacobs-Kreuzkraut (Kraut).

2. *Toringin* (*Chrysinglucosid*).

Vorkommen: Nur in einer Pflanze nachgewiesen.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Toringo* SIEB. (Rinde).

3. *Chrysin* (*5,7-Dioxyflavon*), $C_{15}H_{10}O_4$.

Vorkommen: Auf zwei Familien beschränkt, in Knospen und Rinde.

Fam. **Salicaceae:** *Populus pyramidalis* ROZ., Pyramidenpappel (Knospen); als *Chrysinsäure*, alte Angabe! — *P. monilifera* AIT. (*P. canadensis* MNCH.), Canadische Pappel (Blattknospen); wie vorige. — *P. nigra* L., Schwarzpappel (Knospen). — *P. balsamifera* L., Balsampappel (ebenso).

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Toringo* SIEB. (Rinde); Spaltprodukt des Glucosides Toringin (s. Nr. 2).

4. *Tectochrysin* (*5-Oxy-7-methoxyflavon*), $C_{16}H_{12}O_4$.

Vorkommen: Nur bei Pappelarten, in Knospen, neben *Chrysin*.

Fam. **Salicaceae:** *Populus pyramidalis* ROZ., Pyramidenpappel (Knospen). — *P. balsamifera* L., Balsampappel (ebenso). — *P. nigra* L., Schwarzpappel (wie vorige).

5. *Pratol* (*7-Oxy-4'-methoxyflavon?*) $C_{16}H_{12}O_4$.

Vorkommen: Nur in Blüten von zwei Pflanzen.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Roter Wiesenklee (Blüten). — *T. incarnatum* L., Incarnatklee (ebenso).

6. *Baicalin* (*5,6,7-Trioxyflavon-6-glucuronsäure*), $C_{21}H_{18}O_{11}$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.

Fam. **Labiatae:** *Scutellaria baicalensis* GEORGI (Wurzel = japanische Droge „*Wogon*"); neben *Wogonin* und *Baicalein* (Nr. 7).

7. *Baicalein* (*5,6,7-Trioxyflavon*), $C_{15}H_{10}O_5$.

Vorkommen: Spaltprodukt des Glucosides *Baicalin* (s. Nr. 6).

7a. *Wogonin* (in diese Gruppe gehörig) s. S. 941.

8. *Apiin* (*5,7,4'-Trioxyflavon-7-apioseglucosid*), $C_{26}H_{28}O_{14}$.

Vorkommen: Nur in Kraut und Frucht von Umbelliferen und Blüte zweier Compositen.

Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (Blüte, Kraut und Frucht). — *Apium graveolens* L., Gemeine Sellerie (Kraut). — *Anthriscus Cerefolium* HOFFM., Gartenkerbel (Kraut).

Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); *Apigenin-d-Glucosid*. — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Blütenköpfe).

9. *Apigenin* (*5,7,4'-Trioxyflavon*), $C_{15}H_{10}O_5$.

Vorkommen: Auf vier Familien beschränkt, in Büten und Kraut; frei oder als Glucosid *Apiin*.

Fam. **Resedaceae:** *Reseda luteola* L. (Kraut = „*Wau*").

Fam. **Malvaceae:** *Gossypium neglectum* und *G. roseum*, Baumwollstrauch (weiße Blüten); *Apigenin* oder eine ähnliche Substanz.

Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (Kraut); als Spaltprodukt des *Apiins*. — *Apium graveolens* L., Gemeine Sellerie (Blatt und Blüte).

Fam. **Scrophulariaceae:** *Antirrhinum majus* L., Großes Löwenmaul (Blüten); in der elfenbeinfarbigen Varietät.
Fam. **Compositae:** *Dahlia variabilis* DESF., Georgine, Dahlie (gelbe Blüten). — *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); neben *Apigenin-d-Glucosid.* — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Blütenköpfe).

10. Acaciin (5,7-Dioxy-4'-methoxyflavon-7-di-rhamnosid), $C_{28}H_{32}O_{13}$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze nachgewiesen.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Robinia Pseudacacia* L., Robinie, „Falsche Acacie" (Blätter); neben *Acacetin.*

11. Acacetin (5,7-Dioxy-4'-methoxyflavon), $C_{16}H_{12}O_5$.

Vorkommen: Spaltprodukt des *Acaciins,* s. Nr. 10.

12. Scutellarin[1] *(5,6,7,4'-Tetraoxyflavon-glucuronsäure),* $C_{21}H_{18}O_{12}$.

Vorkommen: In der Gattung *Scutellaria,* in Kraut und Blüten.
Fam. **Labiatae:** *Scutellaria altissima* L. (Blätter und Blüten). — Auch in *S. indica* L. (Kraut), *S. hastaefolia* L., *S. alpina* L., *S. japonica* M. et DEC., *S. galericulata* L. und *S. viscida* SPRG., sowie in *Galeopsis, Thymus* und *Teucrium*-Species angegeben.

13. Scutellarein (5,6,7,4'-Tetraoxyflavon), $C_{15}H_{10}O_6$.

Vorkommen: Als Spaltprodukt des *Scutellarins,* s. Nr. 12.

14. Lotusin (5,7,2',4'-Tetraoxyflavon-7-maltosecyanhydrin), $C_{28}H_{31}O_{16}N$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze gefunden.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lotus arabicus* L. (Kraut).

15. Lotoflavin (5,7,2',4'-Tetraoxyflavon), $C_{15}H_{10}O_6$.

Vorkommen: Wie voriges, ist Spaltprodukt des *Lotusins.*

16. Galuteolin (5.7,3',4'-Tetraoxyflavon-glucosid), $C_{21}H_{20}O_{11}$.

Vorkommen: In einer Pflanze, im Samen.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Galega officinalis* L., Geisklee (Samen).

17. Luteolin (5,7,3',4'-Tetraoxyflavon), $C_{15}H_{10}O_6$.

Vorkommen: Bei mehreren dicotylen Familien nachgewiesen, Spaltprodukt von Nr. 16.
Fam. **Resedaceae:** *Reseda luteola* L., Färberwau (Kraut). — *R. lutea* L. (Kraut). — *R. chinensis* LOUR. und *R. cochinchinensis* LOUR., ebenso.
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Erythrophleum guineense* DON. (Rinde = *Sassyrinde*) — (*Papilionatae*): *Genista tinctoria* L., Färberginster (Blüten). — *Galega officinalis* L., Geisklee (Samen); sekundär aus *Galuteolin* (s. Nr. 16).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Euphorbia Cyparissias* L., Cypressenwolfsmilch (Blätter); von anderen *Luteinsäure* benannt (alte Angabe!).
Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (Kraut); sekundär aus *Apiin.*
Fam. **Scrophulariaceae:** *Antirrhinum majus* L., Großes Löwenmaul (Blüten); in gelber bis gelbroter Varietät. — *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter); früher als *Digitoflavon.*

18. Oxyapiinmethyläther (5,7,3'-Trioxy-4'-methoxyflavon-7-apioseglucosid), $C_{27}H_{30}O_{15}$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze vorkommend.
Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (Kraut).

19. Diosmin (5,7,3'-Trioxy-4'-methoxyflavon-rhamnoglucosid), $C_{34}H_{44}O_{21}$[2].

Vorkommen: Bei mehreren dicotylen Familien.
Fam. **Cruciferae:** *Capsella bursa pastoris* MNCH., Hirtentäschelkraut (Kraut).

[1] Nicht zu verwechseln mit einer früher als *Scutellarin* bezeichneten Substanz, dem späteren *Wogonin* (s. Nr. 4 auf S. 941).
[2] S. auch „*Hesperidin*" S. 849.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Barosma serratifolium* WILLD. (*Diosma s.* CURT.), Buccustrauch (Blätter = „*Lange Buccublätter*"); auch *Barosmin* benannt. — *B. betulinum* BARTL. et W. (Blätter = „*Falsche Buccublätter*"). — *B. crenulatum* HOOK. (Blätter = „*Runde Buccublätter*"). — (*Toddalioideae*): *Toddalia aculeata* PERS., „Wild Orange tree" (Wurzel = *Lopezwurzel*); früheres „*Hesperidin*".
Fam. **Umbelliferae:** *Conium maculatum* L., Gefleckter Schierling (Blätter = *Herba Conii* und Früchte = *Fructus Conii*).
Fam. **Labiatae:** *Hedeoma pulegioides* PERS., „Penny Royal" (Kraut); früheres „*Hesperidin*". — *Hyssopus officinalis* L., Ysop (Kraut = *Ysopkraut*); altes „*Hyssopin*". — *Mentha spicata* HUDS. var. *crispata* BRIQ., (*M. crispata* SCHR.) Krauseminze (Blätter); früheres „*Hesperidin*". — *M. Pulegium* L., Poleiminze (Blätter).
Fam. **Scrophulariaceae:** *Linaria genistifolia* MILL., Ginsterblättriges Leinkraut (Kraut); früheres „*Hesperidin*". — *Scrophularia nodosa* L., Knotige Braunwurz, ebenso.

20. Diosmetin (5,7,3'-Trioxy-4'-methoxyflavon), $C_{16}H_{12}O_6$.

Vorkommen: Spaltprodukt des Glucosides *Diosmin* (s. Nr. 19).

21. Chrysoeriol (5,7,4'-Trioxy-3'-methoxyflavon), $C_{16}H_{12}O_6$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.
Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* BENTH. (Kraut = „*Yerba Santa*"); im Harz.

22. Flavone zum Teil unbekannter Art (unbenannt)[1].

Vorkommen: Verbreitet über das ganze System der Angiospermen.
Fam. **Amaryllidaceae:** *Leucojum vernum* L., Frühlingsknotenblume (Blüte und Blatt).
Fam. **Santalaceae:** *Thesium montanum* EHRH., Bergflachs (Blüte und Blatt).
Fam. **Fagaceae:** *Castanea vesca* GAERTN., Edelkastanie (Fruchtschale).
Fam. **Polygonaceae:** In *Blüten* folgender: *Rheum undulatum* L. — *Polygonum amphibium* L., Wasserknöterich. — *P. aviculare* L., Vogelknöterich. — *P. Bistorta* L., Natterwurz. — *P. minus* HUDS. — *P. viviparum* L. — *P. Persicaria* L., Gemeiner Knöterich. — *P. Concolvulus* L., Windender Knöterich.
Fam. **Amarantaceae:** *Amaranthus retroflexus* L., Bogiger Fuchsschwanz (Blüte).
Fam. **Caryophyllaceae:** *Dianthus Carthusianorum* L. (*D. Pontederae* A. KERN.) (Corolle, Blätter und Stengel).
Fam. **Ranunculaceae:** *Nigella damascena* L., Türkischer Schwarzkümmel (Blüte). — *Aconitum Lycoctonum* L., Wolfs-Eisenhut (ebenso). — *A. Napellus* L., Echter Eisenhut (wie vorige). — *Delphinium Ajacis* L., Gartenrittersporn (ebenso). — *D. Consolida* L., Feldrittersporn (ebenso). — *Thalictrum aquilegifolium* L. (Antheren). — *Ranunculus nemorosus* DC. (Corolle und Antheren).
Fam. **Cruciferae:** *Neslea paniculata* DESV., Finkensame (Kelch). — *Conringia orientalis* ANDRZJ., Morgenländische Conringie (Corolle). — *Sisymbrium*-Species (Corolle). — *Sinapis arvensis* L., Ackersenf (wie vorige). — *Raphanus Raphanistrum* L., Hederich (Kelch). — *Capsella bursa pastoris* MNCH., Hirtentäschelkraut (Blüte). — *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (Corolle). — *Erysimum cheiranthoides* L. (Corolle). — *E. pannonicum* (ebenso). — *Biscutella laevigata* L., Glatte Brillenschote (Kelch).
Fam. **Resedaceae:** *Reseda lutea* L. (Blüte); wohl *Luteolin*.
Fam. **Crassulaceae:** *Sedum maximum* SUT. (Blüte). — *Tellima sp.* (Blüten und Blätter).
Fam. **Saxifragaceae:** *Parnassia palustris* L., Sumpfherzblatt (Blüte).
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn (Blüte). — *Pirus Aria* EHRH. (*Sorbus A.* CRTZ.), Mehlbeere (wie vorige). — (*Rosoideae*): *Alchimilla alpina* L., Sinau (ebenso). — In Blatt, Blüten, Wurzel und Stengel folgender: *Potentilla anserina* L., Gänse-Fingerkraut. — *P. argentea* L. — *P. collina* WIB. — *P. glandulifera*. — *P. reptans* L. — *P. supina* L. — *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (Blüte, Blatt, Stengel, Wurzel und Frucht). — *R. orthacanthus* WIM. (ebenso). — *R. Vestii* FOCK. (wie vorige). — *Fragaria moschata* DUCHES. (Blüte, Blatt, Stengel, Wurzel und Frucht). — *Geum montanum* L. (Blüte, Blatt, Stengel und Wurzel). — *G. urbanum* L., Nelkenwurz (ebenso). — *Sanguisorba minor* SCOP., Bibernell (wie vorige). — *S. officinalis* L. (ebenso). — *Rosa canina* L., Hunds-

[1] Histochemischer Nachweis s. G. KLEIN: Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I **131**, 40 (1923). — G. KLEIN u. WERNER: Ztschr. f. physiol. Ch. **143**, 9 (1925).

rose (Blüte, Blatt, Stengel, Wurzel und Frucht). — *R. spinosissima* L. (ebenso). — *R.-Species*, gelbe Gartenform (Blüte).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia rostellifera* (Blatt). — (*Papilionatae*): *Lotus corniculatus* L., Gemeiner Hornklee (Blüte). — *Ononis spinosa* L., Dornige Hauhechel (ebenso, Corolle) (*Quercitrin?*). — In *Blüten* folgender: *Trifolium pannonicum* JACQ. — *T. campestre* SCHRB. (auch Blatt). — *T. hybridum* L., Bastardklee. — *T. medium* L. — *T. montanum* L. — *T. mutabile* PORT. — *T. pallidum* WALDST. et KIT. — *T. patens* SCHREB. In diesen *Trifolium*-Arten vielleicht ein *Quercetinmethyläther*. — *Astragalus Onobrychis* L. — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Corolle, Blatt und Rinde) (*Acacetin?*). — *Coronilla varia* L. (Corolle). — *Vicia-Species* (Blatt und Ranke). — *Lathyrus silvester* L. (Blüte). — *Phaseolus multiflorus* WILLD., Feuerbohne (ebenso). — *Ph. vulgaris* L., Gartenbohne (Corolle).

Fam. **Geraniaceae:** *Geranium pratense* L., Wiesen-Storchschnabel (Blüte, Blatt, Stengel und Wurzel). — *G. pyrenaicum* L. (ebenso). — *G. Robertianum* L., Ruprechtskraut (ebenso). — *Erodium cicutarium* HÉR., Reiherschnabel (wie vorige).

Fam. **Simarubaceae:** *Ailanthus glandulosa* DESF., Götterbaum (Blatt und Blüte).

Fam. **Euphorbiaceae:** In *Hochblättern* (unterhalb des Cyathiums) folgender: *Euphorbia Cyparissias* L., Cypressenwolfsmilch. — *E. peploides* GOUAN. (*E. minima* hort.). — *E. platyphylla* L. — *E. virgata* W. et K. — *E. Esula* L. — *E. gloriosa* PALL. (*E. pannonica* HOST.).

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus verrucosa* SCOP. (Blätter, obere Epidermis).

Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudo-Platanus* L., Bergahorn (Blüte, Blätter und Flügel der Frucht). — *A. monspessulanum* L. (Blätter).

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Corolle und Fruchtschale) (*Quercitrin?*).

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Blatt, Rinde und Frucht = *Kreuzbeeren*).

Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Blätter).

Fam. **Tamaricaceae:** *Tamarix gallica* L. (Corolle).

Fam. **Cistaceae:** *Helianthemum obscurum* (Blätter und Stengel).

Fam. **Violaceae:** *Viola arvensis* MURR., Ackerstiefmütterchen (Corolle). — *V. lutea* Sm. (wie vorige). — *V. tricolor* L., Stiefmütterchen (wie vorige). — *V. odorata* L., Wohlriechendes Veilchen (Knospen). — *V. Riviniana* REHB. (Corolle und Knospen). — *V. hirta* L., Rauhes Veilchen (wie vorige).

Fam. **Lythraceae:** *Lythrum Salicaria* L., Weiderich (Blüte).

Fam. **Oenotheraceae:** *Epilobium hirsutum L.* (Griffel, Kelch und Blätter). — *E. roseum* SCHREB. (Corolle). — *Chamaenerion palustre* SCOP. (Blüte und Blätter) (ist wohl *Quercitrin*). — Godetia-Spec. (Blüte).

Fam. **Umbelliferae:** *Conium maculatum* L., Gefleckter Schierling (Diskus, Blatt). — *Pimpinella Saxifraga* L., Gemeiner Bibernell. — *Seseli annuum* L. (Diskus). — *S. Hippomarathrum* L. (Hüllchen, Diskus und Antheren). — *S. varium* (Diskus). — *Aethusa Cynapium* L., Hundspetersilie (Diskus). — *Angelica silvestris* L. (Diskus, Antheren und Blätter). — *Peucedanum Cervaria* CUSS. (Diskus). — *Pastinaca sativa* L., Pastinak (wie vorige). — *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Diskus und Blätter).

Fam. **Cornaceae:** *Cornus Mas* L., Cornelkirsche (Blätter und Corolle). — *Aucuba japonica* THBG., Goldorange (Blätter).

Fam. **Primulaceae:** *Anagallis arvensis* L., Acker-Gauchheil (Blüte). — *Lysimachia vulgaris* L., Gilbweiderich (wie vorige).

Fam. **Plumbaginaceae:** *Armeria elongata* (Corolle und Kelch).

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana germanica* WILLD. (Blüte). — *G. austriaca* A. et J. KERN (wie vorige).

Fam. **Asclepiadaceae:** *Vincetoxicum officinale* MOENCH. (*Cynanchum Vincetoxicum* PERS.), Gemeine Schwalbenwurz (Blüte, Blatt und Stengel).

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus arvensis* L., Ackerwinde (Corolle und Blüte). — *C. sepium* L., Zaunwinde (Corolle). — *C. tricolor var. subcoeruleus* (Blüte und Blatt). — *Cuscuta europaea* L., Fadenseide (Griffel). — *C. Epithymum* L. (Stengel und Griffel).

Fam. **Verbenaceae:** *Verbena-Species* (Blätter) (*Quercitrin?*).

Fam. **Labiatae:** *Salvia verticillata* L. (Kelch).

Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis ambigua* MURR., Großblütiger Fingerhut (Blüte) (wohl *Luteolin*). — *D. lutea* L., Gelber Fingerhut (ebenso).

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Galium Cruciata* SCOP., Kreuzblättriges Labkraut (Blüte und Blätter).

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Corolle). — *Lonicera Caprifolium* L., Echtes Geisblatt (Blüte und Blätter). — *L. Xylosteum* L., Heckenkirsche (wie vorige).
Fam. **Valerianaceae:** *Valeriana sambucifolia* MIK. (Blüte).
Fam. **Compositae:** Im *Pappus* folgender Asterarten: *Aster Amellus* L. — *A. canus* WALDST. et KIT. — *A. Linosyris* BRNH. — *A. salicifolius* SCHOLL. — *A. Tripolium* L. — *Erigeron acer* L. (Blätter). — *E. canadensis* L., Berufskraut (wie vorige). — *Inula britannica* L. (Pappus). — *Solidago serotina* AIT. (Blüte, Blatt und Stengel). — *Matricaria inodora* L., Geruchlose Kamille (Corolle der Strahlblüten). — *Senecio Jacobaea* L., Jacobs-Kreuzkraut (Hüllblätter). — *Hieracium Pilosella* L., Gemeines Habichtskraut (Corolle). — *H. setigerum* TAUSCH. (wie vorige). — *Picris hieracioides* L. (Pappus).

b) 3-Oxyflavone (Flavonole).

1. *Galangin (3,5,7-Trioxyflavon)*, $C_{15}H_{10}O_5$.

Vorkommen: Im Rhizom von zwei Pflanzen.
Fam. **Zingiberaceae:** *Alpinia officinarum* HANCE, Galgant (Wurzelstock = *Galgantwurzel*). — *A. Galanga* WILLD. (ebenso = *Galangawurzel*).

2. *Galangin-monomethyläther (5,7-Dioxy-3-methoxyflavon)*, $C_{16}H_{12}O_5$.

Vorkommen: Nur im Rhizom einer Pflanze.
Fam. **Zingiberaceae:** *Alpinia officinarum* HANCE, Galgant (Wurzelstock = *Galgantwurzel*).

3. *Datiscin (3,5,7,2'-Tetraoxyflavon-glucosid)*, $C_{27}H_{30}O_{15}$.

Vorkommen: In einer Pflanze.
Fam. **Datiscaceae:** *Datisca cannabina* L., Gelber Hanf (Kraut und Wurzel).

4. *Datiscetin (3,5,7,2'-Tetraoxyflavon, Datiscagelb)*, $C_{15}H_{10}O_6$.

Vorkommen: Spaltprodukt des *Datiscin* (s. Nr. 3).

5. *Kämpferol (3,5,7,4'-Tetraoxyflavon)*, $C_{15}H_{10}O_6$.

Vorkommen: In mehreren Familien, Spaltprodukt.
Fam. **Zingiberaceae:** *Alpinia officinarum* HANCE, Galgant (Rhizom = *Galgantwurzel*).
Fam. **Polygonaceae:** *Rumex Ecklonianus* MEISSN. (Kraut); im Harz. — *Polygonum tinctorium* AIT., Färberknöterich (im *Indigo*); als *Kämpheritrin* s. Nr. 7.
Fam. **Ranunculaceae:** *Delphinium Consolida* L., Feldrittersporn (Blüten). — *D. Zalil* AIT. (Blüten); (wahrscheinlich!), glucosidisches Spaltprodukt.
Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus spinosa* L., Schlehe (Blüten). — (*Rosoideae*): *Rosa multiflora* THBG. (Same = „*Eijitzu*“); sekundär aus *Multiflorin*.
Fam. **Saxifragaceae:** *Hydrangea arborescens* L. (*H. hortensis*), Hortensie (Blüten); als *Kämpferolglucosid*.
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): Als Spaltprodukt in folgenden: *Cassia acutifolia* DEL., Ägyptische Senna-Cassie (Blätter = *Alexandrinische Sennesblätter*). — *C. angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (Blätter = *Arabische* oder *Indische Sennesblätter*). — (*Papilionatae*): *Indigofera arrecta* BENTH. (Blätter); sekundär aus Glucosid *Kämpferitrin*. — *I. sumatrana* GAERTN. (ebenso). — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Blüten); sekundär aus *Robinin*.
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Früchte = *Kreuzbeeren*); von früheren als *Rhamnolutin* benannt, glucosidisches Spaltprodukt.

6. *Kämpferol-rhamnosid (3,5,7,4'-Tetraoxyflavon-rhamnosid)*.

Vorkommen: In Blüten von *Acacia*-Arten.
Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): In *Blüten* folgender: *Acacia decurrens* var. *mollis* W., *A. linifolia* WILLD., *A. discolor* W. und *A. longifolia* W.

7. *Kämpferitrin (3,5,7,4'-Tetraoxyflavon-rhamnosid)*, $C_{27}H_{30}O_{14}$.

Vorkommen: In zwei Familien nachgewiesen.
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum tinctorium* AIT., Färberknöterich (im *Indigo*).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Indigofera arrecta* BENTH. (Blätter).

8. *Kämpherid (3,5,7-Trioxy-4'-methoxyflavon)*, $C_{16}H_{12}O_6$.

Vorkommen: Nur im Rhizom der Gattung *Alpinia* angegeben.
Fam. **Zingiberaceae:** *Alpinia officinarum* HANCE, Galgant (Wurzelstock = *Galgantwurzel*). — *A. Galanga* WILLD. (ebenso = *Galangawurzel*).

9. Multiflorin (3,5,7,4'-Tetraoxyflavon-rhamnoglucosid), $C_{27}H_{30}O_{15}$.

Vorkommen:
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa multiflora* THUNBG. (Same = „*Eijitzu*").

10. Robinin (3,5,7,4'-Tetraoxyflavon-robinosid), $C_{33}H_{40}O_{19}$.

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Blüten).

11. Fustin (3,7,3',4'-Tetraoxyflavon-glucosid), Glucosid des *Fisetins* $C_{36}H_{26}O_{14}$.

Vorkommen:
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus Cotinus* L., Perückenstrauch (Kernholz = *Fisetholz*, „*Fustic*"). — *Rh. rhodanthema* MÜLL., „Yellow Cedar" (Holz).

12. Fustin-Tannid (3,7,3',4'-Tetraoxyflavon-glucosidgerbsäure), (Glucosidgerbsäure des *Fisetins*).

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.

Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus Cotinus* L., Perückenstrauch (Kernholz = *Fisetholz*, „*Fustik*").

13. Fisetin (3,7,3',4'-Tetraoxyflavon), $C_{15}H_{10}O_6$.

Vorkommen: In drei Familien angegeben, in Nadeln, Blüten und Holz.
Fam. **Pinaceae** (*Taxodineae*): *Sequoja gigantea* TORR. (*Wellingtonia g.* LINDL.), Wellingtonie (Nadeln); anscheinend!
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Butea frondosa* ROXB., Malabarischer Lackbaum (Blüten = „*Tesu*").
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus Cotinus* L., Perückenstrauch (Kernholz = *Fisetholz*); sekundär aus *Fustin*. — *R. Toxicodendron* L., Giftsumach (Blätter); sekundär aus „*Toxicodendronsäure*"). — *R. rhodanthema* MÜLL., „Yellow Cedar" (Holz = *Light Yellow wood*); frei und gebunden. — *Schinopsis Lorentzii* ENGL. und *Sch. Balansae* ENGL., Quebracho Colorado (Holz = *Rotes Quebrachoholz*).

14. Fisetinglucosid (3,7,3',4'-Tetraoxyflavon-glucosid), $C_{36}H_{30}O_{16}$.

Vorkommen:
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus rhodanthema* MÜLL., „Yellow Cedar" (Holz); *Fustin*-ähnliches Glucosid des Fisetin.

15. Morin (3,5,7,2',4'-Pentaoxyflavon), $C_{15}N_{10}O_7$.

Vorkommen: Im Holz von Moraceen.
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Chlorophora tinctoria* GAUD. (*Maclura t.* DON.), Färbermaulbeerbaum (Holz = *Gelbholz*); *Morin* neben *Maclurin*. — *Maclura brasiliensis* ENDL. (wie vorige). — *Artocarpus integrifolia* L., Djakbaum (Holz).

16. Quercitrin (3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavon-3-rhamnosid), $C_{21}H_{20}O_{11}$ (Quercetin-Glucosid).

Vorkommen: Verbreitet in zahlreichen Familien der Phanerogamen, vorzugsweise Blattbestandteil.
Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Thuja occidentalis* L., Abendländischer Lebensbaum (Blätter und Zweigenden); früheres „*Thujin*".
Fam. **Liliaceae:** *Allium Cepa* L., Speisezwiebel (Zwiebelschuppen).
Fam. **Orchidaceae:** *Orchis mascula* L. (Kraut).
Fam. **Salicaceae:** *Salix fragilis* L., Bruchweide (Blätter und Blattgallen); *quercitrinartige* Substanz (alte Angabe!).
Fam. **Juglandaceae:** *Juglans sulcata* NUTT. (*Carya s.* NUTT.) (Rinde). — *Carya tomentosa* NUTT. und *C. porcina* NUTT., Hickory (Rinde).
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L. (*Q. pedunculata* EHRH. und *Q. sessiliflora* SALISB.), Eiche (Blätter). — *Q. tinctoria* MICHX., Färbereiche (Rinde = *Quercitronrinde* und Splint). — *Q. cinerea*, *Q. aquatica* und andere Q.-Arten (?).
Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „*Hopfen*"); ältere Angabe!
Fam. **Loranthaceae:** *Loranthus pentandrus* L. (Stengel mit Blättern). — *L. globosus* ROXB. (ebenso).
Fam. **Polygonaceae:** *Rumex sanguineus* L. (Blätter). — *R. obtusifolius* L. (Fruchtschwielen).

Fam. **Ranunculaceae:** *Adonis vernalis* L., Adonisröschen (Blätter); *quercitrinähnliche* Substanz (alte Angabe).
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn (Blüten). — *C. monogyna* JACQ., Eingriffliger Weißdorn (ebenso). — *Pirus Toringo* SIEB. (Rinde). — *P. Malus* L., Apfelbaum (Rinde). — (*Rosoideae*): *Rosa damascena* MILL., Monatsrose, *R. centifolia* L., Centifolie und *R. gallica* L., Französische Rose (Blüten) (alte Angabe!).
Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Catechu* WILLD., Catechu-Acacie (eingekochter Extrakt des Kernholzes = *Catechu*). — (*Papilionatae*): *Oxylobium parviflorum* BENTH.
Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca var. Spruceanum* BURCK., Cocastrauch (Blätter = *Javanische Cocablätter*) (*Quercitrin* früherer ist *Cocacitrin*).
Fam. **Celastraceae:** *Pleurostylia Wightii* WGHT. (Blätter).
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Blätter, Blüten und Samen); *Kastanienquercitrin* (= *Queraescitrin*).
Fam. **Rhamnaceae:** *Ceanothus americanus* L., Seckelblume (Wurzelrinde); alte Angabe!
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Blätter und Beeren = *Weintrauben*).
Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Blätter).
Fam. **Violaceae:** *Viola odorata* L., Wohlriechendes Veilchen (Blüte).
Fam. **Umbelliferae:** *Prangos pabularia* LINDL. (angeblich!).
Fam. **Ericaceae:** *Calluna vulgaris* SALISB. (*Erica v.* L.), Heide (Kraut).
Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Gemeine Esche (Blätter).
Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten), angeblich, nach älteren Angaben! — *Artemisia Cina* BG. (Blütenköpfchen = *Zittwersamen, Wurmsamen*); zweifelhaft, ältere Angabe!

17. Isoquercitrin (3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavon-3-glucosid), $C_{21}H_{20}O_{12}$ (*Quercetin-Glucosid*).

Vorkommen: In drei Pflanzen, in Blättern, Frucht oder Blüten.
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Blätter und Frucht).
Fam. **Malvaceae:** *Gossypium*-Arten, Baumwollstrauch (Blüten).
Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed" (Pollen).

18. Quercimeritrin (3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavon-7-glucosid), $C_{21}H_{20}O_{12}$ (*Quercetin-Glucosid*).

Vorkommen: Auf drei Familien beschränkt, in Rinde und Blüten.
Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus emarginata* WALP. (Rinde). — *P. virginiana* MILL. (*P. serotina* EHRH.), „Wild cherry" (Rinde).
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (Blüten).
Fam. **Compositae:** *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Blüten).

19. Incarnatin (3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavon-glucosid), $C_{21}H_{20}O_{12}$ (*Quercetin-Glucosid*).

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium incarnatum* L., Incarnatklee (Blüten).

20. Isotrifolin, $C_{22}H_{22}O_{11}$ (Quercetin-Glucosid).

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Roter Wiesenklee (Blüten).

21. Rutin (3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavon-3-rutinosid-rhamnoglucosid), $C_{27}H_{30}O_{16}$ (*Quercetin-Glucosid*).

(identisch mit *Osyritrin, Sophorin, Violaquercitrin, Myrticolorin, Globulariacitrin*).

Vorkommen: Verbreitet bei Dicotylen, vorwiegend in Blättern.
Fam. **Salicaceae:** *Salix triandra* L., Dreimännige Weide (Blätter).
Fam. **Santalaceae:** *Osyris compressa* DC. (*Colpoon c.* BG.), Capsumach (Blätter); *Osyritrin* benannt, glykosidisch an *Tannin* gebunden. — *O. abyssinica* HÖCHST. (ebenso).
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Convolvulus* L., Windender Knöterich (Kraut). — *Fagopyrum esculentum* MNCH., Buchweizen (Kraut); alte Angabe!

Fam. **Papaveraceae:** *Eschscholtzia californica* CHAM. (Blüten). — *Hypecoum pendulum* L. (Blätter).
Fam. **Capparidaceae:** *Capparis spinosa* L., Echte Kapper (Blätter und Blütenknospen = „*Kappern*").
Fam. **Crassulaceae:** *Sedum acre* L., Mauerpfeffer (Blätter).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Daviesia latifolia* R. BR. (Blätter und Zweige). — (*Papilionatae*): *Thephrosia purpurea* PERS., Aschenwicke. — *Sophora japonica* L. (Blätter und Blütenknospen = „*Chinesische Gelbbeeren*"), *Sophorin* benannt.
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter).
Fam. **Empetraceae:** *Empetrum nigrum* L., Rauschbeere, Krähenbeere (Blätter), anscheinend!
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus californica* (?) (Blüten).
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus utilis* DECNE. (*R. dahuricus* PALL.) (Same).
Fam. **Violaceae:** *Viola tricolor* L. var. *arvensis*, Stiefmütterchen (Kraut und Blüten); als *Violaquercitrin*. — *V. syrtica* FL. (Kraut); ebenso.
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus macrorhyncha* F. v. M., „Red Stringy bark" (Blätter); als *Myrticolorin*.
Fam. **Araliaceae:** *Hedera Helix* L., Efeu (Blätter).
Fam. **Umbelliferae:** *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Blüten).
Fam. **Oleaceae:** *Forsythia pendula* (?) (*F. suspensa* VAHL. ?) (Blüten).
Fam. **Borraginaceae:** *Lithospermum officinale* L., Steinsame (Blätter).
Fam. **Solanaceae:** *Solanum angustifolium* R. et PAV. (*S. pulverulentum* PERS.) (Blätter, Zweige und Blüten). — *S. tuberosum* L., Kartoffel (Blüten). — *S. Lycopersicum* L., Tomate (Blätter). — *Nicotiana glauca* (wie vorige).
Fam. **Globulariaceae:** *Globularia Alypum* L. und *G. vulgaris* L., Kugelblume (Blätter und Zweige); als *Globulariacitrin*. — *G. nudicaulis* L. (Blätter ?); zweifelhaft.
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Galium Cruciata* SCOP., Kreuzblättriges Labkraut (Blüten).
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Blüten); als *Eldrin* angegeben. — *S. canadensis* L. (ebenso).

22. Quercetin (3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavon), $C_{15}H_{10}O_7$.

Vorkommen: In zahlreichen phanerogamen Familien des ganzen Systems verbreitet, vorzugsweise in Blättern, doch auch in Blüten, Früchten, Rinde und Holz vorkommend; mehrfach aus Glucosid *Rutin* u. a. abspaltend.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Pinaster* SOL. (*P. maritima* POIR.), Seestrandskiefer (Rinde). — (*Cupressineae*): *Thuja occidentalis* L., Abendländischer Lebensbaum (Blätter); „*Thujetinsäure*".
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Blätter).
Fam. **Liliaceae:** *Zygadenus intermedius* RYDB. (anscheinend); zweifelhaft! — *Allium Cepa* L., Speisezwiebel (Zwiebel).
Fam. **Amaryllidaceae:** *Narcissus Pseudo-Narcissus* L., Gelbe Narzisse (Blätter).
Fam. **Salicaceae:** *Salix triandra* L. (*S. amygdalina β-triandra* L.) (Blätter); sekundär aus *Rutin*.
Fam. **Fagaceae:** *Castanea vesca* GAERTN., Edelkastanie (Rinde und Holz); sekundär aus Gerbstoff. — *Quercus Robur* L. (*Q. pedunculata* EHRH. und *Q. sessiliflora* SALISB.), Eiche (Blätter und Holz). — *Q. tinctoria* MICHX., Färbereiche (Rinde = *Quercitronrinde*); sekundär aus *Quercitrin*. — *Q. digitata* MARSH. und *Q. trifida* (wie vorige).
Fam. **Santalaceae:** *Osyris compressa* DC. (*Colpoon c.* BG.), Capsumach (Blätter); sekundär aus *Osyritrin* = *Rutin*. — *O. abyssinica* HÖCHST. (wie vorige).
Fam. **Polygonaceae:** *Rumex obtusifolius* L. („Kelchblätter"). — *Polygonum Persicaria* L., Gemeiner Knöterich (Kraut). — *P. sachalinense* SCHM. (Kraut). — *Fagopyrum esculentum* MNCH., Buchweizen (Kraut); sekundär aus *Rutin*.
Fam. **Ranunculaceae:** *Caltha palustris* L., Sumpfdotterblume (Kraut). — *Delphinium Zalil* AIT. (Blüten = Farbstoff „*Asbarg*").
Fam. **Berberidaceae:** *Podophyllum peltatum* L., Amerikan. Podophyllum (Rhizom); als *Podophylloquercetin* benannt.
Fam. **Papaveraceae:** *Eschscholtzia californica* CHAM. (Blüten); sekundär aus Farbstoff *Quercetinglucosorhamnosid*.
Fam. **Capparidaceae:** *Capparis spinosa* L., Echte Kapper (Blütenknospen = „*Kappern*"); sekundär aus *Rutin*.
Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (Blüten, Samen).
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn (Blüten). — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Stammrinde und Fruchtschale). — (*Prunoideae*): *Prunus Cerasus* L., Sauerkirsche (Blätter); alte Angabe! — *P. virginiana* MILL. (*P. serotina*

EHRH.), Wild cherry (Blätter); sekundär aus Glucosid „*Serotin*". — *P. spinosa* L., Schlehe (Blüten).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Catechu* WILLD., Catechu-Acacie (*Catechu* und Kernholz des Baumes). — (*Caesalpinioideae*): *Haematoxylon campechianum* L., Blauholzbaum (Blätter). — *Daviesia latifolia* R. BR. (Blätter und Zweige); sekundär aus *Rutin*. — (*Papilionatae*): *Sophora japonica* L. (Blütenknospen, als „*Chinesische Gelbbeeren*"). — *Trifolium repens* L., Weißer Klee (Samen). — *T. pannonicum* JACQ. (ebenso). — *T. medium* L. (Blüten). — *T. incarnatum* L., Incarnatklee (Blüten); sekundär aus β-Glucosid *Incarnatin*. — *Alhagi camelorum* FISCH., Kameldorn (Wurzel).

Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* var. *Spruceanum* BURCK. (Blätter = *Javanische Cocablätter*); alte Angabe, ist nach neueren *Cocacitrin*.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter); sekundär aus *Rutin*.

Fam. **Simarubaceae:** *Ailanthus glandulosa* DESF., Götterbaum (Blätter).

Fam. **Meliaceae:** *Cedrela Toona* ROXB. (Blüten).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Euphorbia pilulifera* L. (*E. hirta* L.) (Kraut).

Fam. **Coriariaceae:** *Coriaria myrtifolia* L., Gerberstrauch (Blätter).

Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus rhodanthema* MÜLL. (*Rhodosphaera r.* ENGL.), Yellow Cedar (Blätter). — *R. Metopium* L. (ebenso). — *R. Cotinus* L., Perückenstrauch (Rinde).

Fam. **Aceraceae:** *Acer Ginnale*[1] MAX. (Blätter); aus Gerbstoff.

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus californica* NUTT. (Blüten); sekundär aus *Rutin*. — *Ae. Hippocastanum* L., Roßkastanie (Blüten und Samen = *Kastanien*); sekundär aus *Quercitrin*, ältere Angabe!

Fam. **Rhamnaceae:** *Helinus ovatus* E. MEYER (Blätter). — *Rhamnus infectorius* L., Färberwegdorn (Früchte = *Gelbbeeren*). — *R. catharticus* L., Kreuzdorn (Früchte = *Kreuzbeeren*); Spaltprodukt. — *R. utilis* DECNE. (Same); desgl. sekundär aus *Rutin*.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Blätter und angeblich Beeren = *Weintrauben*).

Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus Sabdariffa* L. (Blüten). — *Thespesia Lampas* DALZ. (Blüten). — *Gossypium*-Arten, Baumwollstrauch (Zweige, Blätter und Blüten); sekundär aus *Quercimeritrin*.

Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Blätter = *Tee*); sekundär aus *Quercitrin*.

Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Blüten).

Fam. **Violaceae:** *Viola tricolor* L., Stiefmütterchen (Kraut und Blüten); sekundär aus *Violaquercitrin*. — *V. syrtica* FL. (wie vorige). — *V. odorata* L., Wohlriechendes Veilchen (Blüte).

Fam. **Elaeagnaceae:** *Hippophaë rhamnoides* L., Sanddorn (Früchte = *Sandbeeren*); ältere Angabe!

Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Chequen* MOLIN. (Blätter); „*Chekenetin*" ist *Quercetin*.

Fam. **Cornaceae:** *Cornus Mas* L., Cornelkirsche (Blüten).

Fam. **Ericaceae:** *Ledum palustre* L., Sumpfporst (Blätter); ältere Angabe! — *Arctostaphylos Uva-ursi* SPR., Bärentraube (Blätter). — *Calluna vulgaris* SALISB., Heidekraut (Kraut).

Fam. **Oleaceae:** *Olea glandulifera* WALL. (Rinde).

Fam. **Convolvulaceae:** *Cuscuta europaea* L., Fadenseide (Stengel).

Fam. **Verbenaceae:** *Lippia dulcis* TREV. var. *mexicana* (Kraut); quercetinartiger Körper; ältere Angabe!

Fam. **Globulariaceae:** *Globularia Alypum* L. und *G. vulgaris* L., Kugelblume (Blätter); sekundär aus Farbstoffglucosid *Globulariacitrin* = *Rutin*.

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Ourouparia Gambir* BAILL. (*Uncaria G.* ROXB.) (eingedickter Extrakt der Blätter = *Gambir*).

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus canadensis* L. (Blüten); sekundär aus *Rutin*.

Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., Ragweed (Pollen); sekundär aus einem *Quercetinglucosid*.

23. *Quercetinmonomethyläther*, $C_{16}H_{12}O_7$.

Vorkommen: In zwei Familien nachgewiesen.

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus infectorius* L., Färberwegdorn (Früchte = *Gelbbeeren*); als *Rhamnetin* angegeben.

Fam. **Tamaricaceae:** *Tamarix africana* POIR. (Blätter und Stengel). — *T. gallica* L., wie vorige.

---

[1] Siehe Fußnote 1 auf S. 409.

24. Xanthorhamnin (3,5,3',4'-Tetraoxy-7-methoxyflavon-3-trirhamnosid), $C_{34}H_{42}O_{20}$ (Rhamnetin-Glucosid).

Vorkommen: In Frucht und Rinde der Gattung *Rhamnus*.

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus infectorius* L., Färberwegdorn (Früchte = *Gelbbeeren*). — *R. catharticus* L., Kreuzdorn (Früchte = *Kreuzbeeren*). — *R. Purshianus* DC., Amerikanischer Faulbaum (Rinde = *Amerikanische Faulbaumrinde*).

25. Rhamnetin (3,5,3',4'-Tetraoxy-7-methoxyflavon), $C_{16}H_{12}O_7$.

Vorkommen: Wie voriges, ist Spaltprodukt des *Xanthorhamnin* (s. Nr. 24).

26. Rhamnazin (3,5,4'-Trioxy-7,3'-dimethoxyflavon), $C_{17}H_{14}O_7$.

Vorkommen: In Früchten nur einer Pflanze angegeben.

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus infectorius* L., Färberwegdorn (Früchte = *Gelbbeeren*).

27. Isorhamnetin (3,5,7,4'-Tetraoxy-3'-methoxyflavon), $C_{16}H_{12}O_7$.

Vorkommen: In mehreren Familien der Angiospermen, als Bestandteil von Blättern und Blüten.

Fam. **Typhaceae:** *Typha angustata* BORY et CHAUB. (Kraut).
Fam. **Ranunculaceae:** *Caltha palustris* L., Sumpfdotterblume (Kraut und Blüten). — *Delphinium Zalil* AIT. (Blüten, als Farbstoff „*Asbarg*").
Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (Blüten).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia acutifolia* DC., Ägyptische Senna Cassie (Blätter = *Alexandrinische Sennesblätter*). — *C. angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (Blätter = *Indische Sennesblätter*). — (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Roter Wiesenklee (Blüten).
Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed" (Pollen); als Spaltprodukt.

28. Quercetagetin (3,5,6,7,3',4'-Hexaoxyflavon), $C_{15}H_{10}O_8$.

Vorkommen:

Fam. **Compositae:** *Tagetes patula* L., Samtblume (Blütenköpfe).

29. Gossypitrin (3,5,7,8,3',4'-Hexaoxyflavon-glucosid), $C_{21}H_{20}O_{13}$, (Gossypetin-Glucosid).

Vorkommen: s. Nr. 30!

30. Gossypetin (3,5,7,8,3',4'-Hexaoxyflavon), $C_{15}H_{10}O_8$.

Vorkommen:

Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus Sabdariffa* L. (Blüten). — *Gossypium*-Arten, Baumwollstrauch (ebenso); sekundär aus *Gossypitrin* (s. Nr. 29).

31. Myricitrin (5,7,3',4',5'-Pentaoxyflavon-3'-rhamnosid), $C_{21}H_{22}O_{13}$.

Vorkommen: Nur in wenigen Familien. Ist Glucosid des *Myricetins*, Nr. 32.

Fam. **Myricaceae:** *Myrica rubra* S. et Z., Yamamomobaum (Rinde). ? syn. mit *M. Nagi* THUNB., Box-Myrte (Rinde). — *M. Gale* L., Gagelstrauch, Heidemyrte (Rinde).
Fam. **Nymphaeaceae:** *Nymphaea alba* L., Weiße Teichrose (Blätter).
Fam. **Ericaceae:** *Calluna vulgaris* SALISB., Gemeine Heide (Kraut).

32. Myricetin (5,7,3',4',5'-Pentaoxyflavon, Oxyquercetin), $C_{15}H_{10}O_8$.

Vorkommen: Bei mehreren dicotylen Familien, meist in Blättern, auch in Rinde, Wurzeln u. a., ist Spaltprodukt des *Myricitrin* (s. Nr. 31).

Fam. **Myricaceae:** *Myrica Nagi* THUNB., Box-Myrte (Rinde). ? syn. *M. rubra* S. et Z., Yamamomobaum. — *M. Gale* L., Heidemyrte (Blätter, Wurzel, Rinde).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Haematoxylon campechianum* L., Blauholzbaum (Blätter). — (*Papilionatae*): *Melilotus altissimus* THUIL. und *M. arvensis* WALLR. (Blüten); anscheinend!
Fam. **Coriariaceae:** *Coriaria myrtifolia* L., Gerberstrauch (Blätter).
Fam. **Anacardiaceae:** *Pistacia Terebinthus* L., Terpentin-Pistazie (Gallen, als „*Judenschoten*"). — *P. Lentiscus* L., Mastix-Pistazie (Blätter). — *Rhus Coriaria* L.,

Gerbersumach (Blätter, als „*Sumach*", und Zweige, als „*Gambuzzo*"). — *R. Cotinus* L. (= *Cotinus Coggygria* Scop.), Perückenstrauch (Blätter). — *R. Metopium* L. (Blätter).

Fam. **Ericaceae:** *Arctostaphylos Uva-ursi* Spr., Bärentraube (Blätter).

33. Primetin (5, 6-Dioxyflavon), $C_{15}H_{10}O_4$.

Vorkommen:

Fam. **Primulaceae:** *Primula modesta* Biss. et Moore (Blattunterseite), 1930.

c) Flavanone.

1. Naringin (Isohesperidin, Aurantiin, 5,7,4'-Trioxyflavanon-rhamnoglucosid), $C_{27}H_{32}O_{14}$.

Vorkommen: In zwei Familien nachgewiesen.

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* Risso, Pomeranzenbaum (Fruchtfleisch). — *C. decumana* L., Pompelmuse (Fruchtschale und Blüten).

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Überzug der Beeren); irrtümliche Angabe!

2. Naringenin (5,7,4'-Trioxyflavanon), $C_{15}H_{12}O_5$.

Vorkommen: Als Glucosid *Naringin* (s. Nr. 1) und frei.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus Persica* Sieb. et Zucc., Pfirsichbaum (Rinde); frei.

3. Matteucinol (5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-4'-methoxy-flavanon), $C_{18}H_{18}O_5$.

Vorkommen:

Fam. ungenannt[1]: *Matteucia orientalis* Trev. (Blätter, Stengel und Rhizom); Spaltprodukt.

4. Desmethoxy-matteucinol (5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-flavanon), $C_{17}H_{16}O_4$.

Vorkommen: Für eine Pflanze angegeben.

Fam. ungenannt[1]: *Matteucia orientalis* Trev. (Blätter und Stengel).

5. Sakuranin (5,4'-Dioxy-7-methoxyflavanon-5-glucosid), $C_{22}H_{24}O_{10}$.

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus yeddoensis* Mats. (nicht *P. pseudocerasus*!) (Rinde). — *P. serrulata*-Variet. (ebenso).

6. Sakuranetin (5,4'-Dioxy-7-methoxyflavanon), $C_{16}H_{14}O_5$.

Vorkommen: Spaltprodukt des Glucosides *Sakuranins* (s. Nr. 5).

7. Isosakuranetin = Kikokunetin (5,7-Dioxy-4'-methoxyflavanon), $C_{16}H_{14}O_5$.

Vorkommen:

Fam. **Rutaceae:** *Pseudaegle trifoliata* Mak. (Blüten); glucosidisches Spaltprodukt.

7a. Citronin und *Citronetin* s. oben bei Rupe und Schaerer.

8. Butin (7,3',4'-Trioxyflavanon), $C_{15}H_{12}O_5$.

Vorkommen: Als Glucosid (*Tesuglucosid*) in einer Pflanze nachgewiesen.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Butea frondosa* Roxb., Malabarischer Lackbaum (Blüten = „*Tesu*"); aus *Butin* sekundärer Farbstoff *Butein* (Tetraoxychalkon).

9. Eriodictyol (5,7,3',4'-Tetraoxyflavanon), $C_{15}H_{12}O_6$.

Vorkommen:

Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* Benth. (Kraut = *Yerba Santa*). — *E. californicum* Dcne (ebenso).

10. Homo-Eriodictyol (5,7,4'-Trioxy-3'-methoxyflavanon), $C_{16}H_{14}O_6$.

Vorkommen: In zwei Familien nachgewiesen.

Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* Benth. (Kraut = *Yerba Santa*). — *E. californicum* Dcne (ebenso).

Fam. **Labiatae:** *Ajuga Iva* Schreb. (Kraut); zweifelhaft!

[1] Feststellung der Familie dieser Pflanze war nicht möglich, im Index Kewensis wird sie nicht aufgeführt.

11. „Hesperidin“ (5,7,3' Trioxy-4'-methoxyflavanon-glucosid), $C_{28}H_{34}O_{15}$.

Vorkommen: s. S. 849.

12. Hesperetin (Hesperitin, 5,7,3'-Trioxy-4'-methoxyflavanon), $C_{16}H_{14}O_6$.

Vorkommen: Spaltprodukt des *Hesperidin* (s. dieses S. 849).

d) Isoflavone.

1. Genistein (5,7,4'-Trioxyisoflavon, Prunetol), $C_{15}H_{10}O_5$ u. *Genistin.*

Vorkommen: Nur bei Leguminosen, ersteres als Spaltprodukt des Glucosides *Genistin* („Glucosid A“), $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Genista tinctoria* L., Färberginster (Blüten). — *Cytisus scoparius* LK. (*Sarothamnus s.* KCH.), Besenginster (Blätter und Zweige). — *Soja hispida* MNCH. (*Glycine Soja* SIEB.), Sojabohne (Same); im Sojabohnenmehl, neben *Daidzein*, s. Nr. 1a.

1a. Daidzein (7,4' Dioxyisoflavon), $C_{15}H_{10}O_4$ u. *Daidzin.*

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Soja hispida* MNCH. (*Glycine Soja* SIEB.), Sojabohne (geschälte Bohnen, Sojamehl); als Spaltprodukt des Glucosides *Daidzin* $C_{21}H_{20}O_9$ („Glucosid B“), neben *Genistein* aus „Glucosid A“ (s. Nr. 1) und drei Saponinglucosiden („Glucoside C“).

2. Prunitrin (5,4'-Dioxy-7-methoxy-isoflavonglucosid?), $C_{22}H_{24}O_{11}$.

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus emarginata* WALP. (Rinde).

3. Prunetin (5,4'-Dioxy-7-methoxy-isoflavon?), $C_{16}H_{12}O_5$.

Vorkommen: Spaltprodukt des Glucosides *Prunitrin* (s. Nr. 2).

3a. Pseudo-Baptisin (7-Oxy-3',4'-methylendioxy-isoflavon-7-rhamnoglucosid), $C_{28}H_{30}O_{14}$ und sein Spaltprodukt *Pseudo-Baptigenin* $C_{16}H_{10}O_5$.

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae:** (*Papilionatae*): *Baptisia tinctoria* R. BR. (*Sophora t.* L.), „Wilder Indigo“ (Wurzel).

4. Tectoridin (5,7,4'-Trioxy-6-methoxy-isoflavon-glucosid), $C_{22}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze nachgewiesen.

Fam. **Iridaceae:** *Iris tectorum* MAX. (Rhizom).

5. Tectorigenin (5,7,4'-Trioxy-6-methoxy-isoflavon), $C_{16}H_{12}O_6$.

Vorkommen: Spaltprodukt des Glucosides *Tectoridin* (s. Nr. 4).

6. Iridin (5,7,3'-Trioxy-6,4',5'-trimethoxy-isoflvon-7-glucosid), $C_{24}H_{26}O_{13}$.

Vorkommen: In *Iris*-Rhizomen.

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. florentina* L. und *I. pallida* LAM., Schwertlilien (Rhizom = „*Veilchenwurzel*“).

7. Irigenin (5,7,3'-Trioxy-6,4',5'-trimethoxy-isoflavon), $C_{18}H_{16}O_8$.

Vorkommen: Als Spaltprodukt des Glucosides *Iridin* (s. Nr. 6).

e) Xanthone.

1. Euxanthon (1,7-Dioxyxanthon), $C_{13}H_8O_4$.

Vorkommen: Für zwei Familien angegeben.

Fam. **Anacardiaceae:** *Mangifera indica* L., Indischer Mangobaum; aus dem Farbstoff *Piuri* (*Indisch Gelb, Jaune indienne*), der im *Tierkörper* (Verfüttern der Blätter!) sekundär, anscheinend aus *Mangiferin* entsteht.

Fam. **Guttiferae:** *Platonia insignis* MART. (Holz, im Kern).

2. Gentisin (1,7-Dioxy-3-methoxyxanthon, Gentianin), $C_{14}H_{10}O_5$.

Vorkommen: Nur in einer Familie.

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian und andere *G.-Species* (*Rhizom = Enzianwurzel*). — *Swertia japonica* MAK., Japanisches Chirettakraut (Droge = *Herba Swertiae*).

f) Sonstige gelbe Farbstoffe.

1. Cyanomaclurin, $C_{15}H_{12}O_6$.

Vorkommen:

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Artocarpus integrifolia* L., Djakbaum (Holz), neben *Morin*.

2. Maclurin (Moringerbsäure, 2,4,6,3′,4′,-Pentaoxybenzophenon), $C_{13}H_{10}O_6$.

Vorkommen: Im Holz einiger Moraceen.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): Im *Holz* folgender: *Chlorophora tinctoria* GAUD. (*Maclura t.* DON.), Färbermaulbeerbaum (*Gelbholz*). — *Maclura brasiliensis* ENDL.; neben *Morin* u. a.

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Catechu* WILLD., Catechu-Akazie (Splintholz); kein *Quercetin*, sondern *Maclurin*.[1] — *A. catechuoides* und *A. sundra* DC. (ebenso).

3. Hibiscetin, $C_{15}H_{10}O_8$.

Vorkommen: Nur in einer Familie nachgewiesen.

Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus Sabdariffa* L. (Blüten); neben *Quercetin*.

4. Wogonin, $C_{16}H_{12}O_4$ *(5, 7-Dioxy-8-methoxyflavon)*.

Vorkommen: Bei *Scutellaria*-Arten, ist früheres *Scutellarin*, das *nicht* identisch mit einem späteren *Scutellarin* (s. Nr. 12, S. 930). — *Wogonin* gehört richtig auf S. 929.

Fam. **Labiatae:** *Scutellaria baicalensis* GEORGI (Blätter, Wurzel, Rinde und Holz = japanische Droge „*Wogon*"). — *S. laterifolia* L. (Blätter). — *S. uliginosa* ST. HIL. (Blätter) (?).

5. Centaurein, $C_{24}H_{26}O_{13}$.

Vorkommen: Nur in einer Familie.

Fam. **Compositae:** *Centaurea Jacea* L., Gemeine Flockenblume (Wurzel).

6. Centaureidin, $C_{18}H_{16}O_8$.

Vorkommen: Spaltprodukt des Glucosides *Centaurein* (s. Nr. 5).

7. Tricin, $C_{17}H_{14}O_7$
(wahrscheinlich ein *Pentaoxyisoflavon*, s. S. 940).

Vorkommen:

Fam. **Gramineae:** *Triticum dicoccum* SCHRK., Emmer, Variet., „*Khapli*" (Blätter); 1931.

8. Ergoflavin, Ergochrysin, Citromycetin, Citrinin
— wohl keine Flavone — s. im Kap. *Pilzfarbstoffe!*

22. Anthocyane.

Von **P. KARRER**, Zürich.

Mit 3 Abbildungen.

A. Definition und Vorkommen.

Unter „Anthocyanen" versteht man — der Name stammt von L. C. MARQUART (43) und ist aus „Anthos" und „Kyanosis" gebildet — Farbstoffe, welche die roten, violetten und blauen Färbungen der Blüten, vieler Früchte, mancher Blätter, Rinden und Wurzeln bedingen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Äther.

[1] S. auch S. 410.

(Die ungeheuer mannigfaltige Nuancierung der Farben des Schauapparates der Blüten bewerkstelligt die Natur mit wenigen Gruppen von Farbstoffen; den im Zellsaft gelösten Flavonolen und Flavonen (blaßgelb bis tiefgelb), den an plasmatische Chromatophoren gebundenen Carotinoiden (gelb bis rot) und den wieder im Zellsaft gelösten Anthocyanen (rot bis violett bis blau). Seltener ist nur *ein* Farbstoff vorhanden, meist mehrere aus derselben oder aus verschiedenen Stoffgruppen, die durch Mischung im Zellsaft der Epidermis (oder an Zellsaft und Chromatophoren verteilt) oder durch Verteilung in den übereinanderliegenden Zellschichten die verschiedensten Farbenschattierungen geben.

Von besonderem Interesse erscheinen die bekannten Farbenumschläge von Rot über Violett nach Blau, soweit sie *natürlich* an der Pflanze vor sich gehen, z. B. an den Blüten von Myosotis und Pulmonaria (von rosa nach blau) und die verschiedene Blütenfarbe in Abhängigkeit von der Temperatur (niedere Temperatur begünstigt überhaupt die Anthocyanausbildung), z. B. Myosotis und Ipomoea bei niederer Temperatur rot, bei höherer Temperatur blaßblau bis himmelblau, Blüten von Erodium und Syringa blauviolett, bei hoher Temperatur farblos.

In Blättern findet sich Anthocyan, abgesehen von roten Varietäten (Blutbuche, Bluthasel usw.), nur in *jungen* (bei uns im zeitigen Frühjahr, in den Tropen zur Zeit der Bildung neuer Blatttriebe) und herbstlichen Blättern, also, wie Noack[1] wahrscheinlich machen konnte, zu Zeiten, wo der Chlorophyllapparat noch nicht oder nicht mehr voll funktioniert und seine Reduktionsenergie auf vorhandene Flavonkörper übertragen wird, die zu Anthocyan reduziert werden. Die chemische und biochemische Stufenfolge von oxydierten zu reduzierten Pflanzenfarbstoffen geht über Flavonol—Flavon—Anthocyanpseudobase (Anthocyan)—Catechin.

Durch K. Noack[1], dann Klein und Werner[2] wurde Material dafür erbracht, daß nur dort Anthocyanbildung möglich ist, wo die entsprechenden Vorstufen schon vorhanden sind, und daß während der Organentwicklung (besonders im jugendlichen Zustand) mehr oder weniger reichlich ein Übergang in die Anthocyanstufe verfolgt werden kann.

Die weite Verbreitung von Flavonolen in der Blattepidermis stark belichteter Pflanzen konnte Shibata mit seiner Schule in ausgedehnten Untersuchungen zeigen.

Rein chemisch hatte schon Willstätter die nahe Verwandtschaft der roten und gelben Farbstoffe in orangeroten Dahlien[3] und in nahe verwandten Mohnspezies[4] gezeigt. Schließlich konnte an abgeschnittenen schwimmenden Blättern durch Zucker oder Phloroglucinzufuhr Anthocyan erzeugt werden, ähnlich am Sproß in der Natur durch alle Faktoren, die eine Zuckeranreicherung zur Folge hatten. Eine allgemeingültige Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung dieser Farbstoffstufen besteht noch nicht, wiewohl ausreichendes chemisches Material vorliegt. Über Trennung einzelner Anthocyane voneinander, ebenso der Aglucone von dem glucosidischen Körper, siehe später.)

Nachdem man lange Zeit über ihre chemische Natur völlig im unklaren gewesen war, hat Willstätter in Untersuchungen, die etwa im Jahre 1913

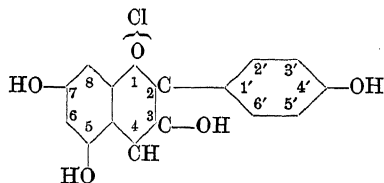
[1] Noack, K., Ztschr. f. Botanik **10**, 561 (1918); **14**, 73 (1922).
[2] Klein u. Werner: Ztschr. f. physiol. Ch. **143**, 9 (1925).
[3] Willstätter u. Mallison: Liebigs Ann. **408**, 158 (1915).
[4] Willstätter u. Weil: Liebigs Ann. **412**, 139 (1917).

einsetzten (81, 92, 93), gezeigt, daß in ihnen Derivate des 2-Phenyl-phenopyryliums (2-Phenyl-benzopyroxoniums)

X
O
H
CH

vorliegen, und zwar sind alle bisher bekannt gewordenen Anthocyane Glucoside von Polyoxy-2-phenyl-phenopyryliumsalzen.

Man kennt bis heute 6 verschiedene Grundtypen — *Anthocyanidine* —, die den natürlich vorkommenden Anthocyanen zugrunde liegen, nämlich

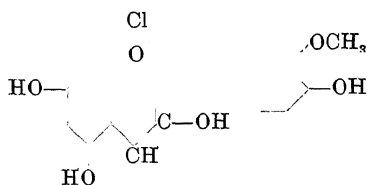
Cl
O
HO— 7 8 1 2 C— 1′ 2′ 3′ 4′ 6′ 5′ —OH
6 5 4 3 C—OH
CH
HO

Pelargonidin (76)
3, 5, 7, 4′-Tetraoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

Cl
O
OH
HO— C— —OH
C—OH
CH
HO

Cyanidin (83)
3, 5, 7, 3′, 4′-Pentaoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

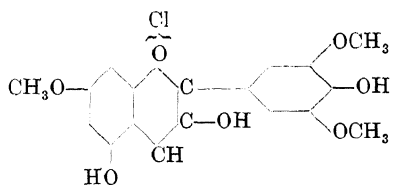
Cl
O
OH
HO— C— —OH
C—OH
OH
CH
HO

Delphinidin (88)
3, 5, 7, 3′, 4′, 5′-Hexaoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

Cl
O
OCH_3
HO— —OH
C—OH
CH
HO

Päonidin (26, 95)
3, 5, 7, 4′-Tetraoxy-3′-methoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

Cl
O
OCH_3
HO— C— —OH
C—OH
OCH_3
CH
HO

Syringidin (Malvidin) (25, 90)
3, 5, 7, 4′-Tetraoxy-3′, 5′-dimethoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

Cl
O
OCH_3
CH_3O— C— —OH
C—OH
OCH_3
CH
HO

Hirsutidin (33)
3, 5, 4′-Trioxy-7, 3′, 5′-trimethoxy-2-phenyl-phenopyryliumchlorid

Die natürlichen Anthocyane sind Mono- oder Diglucoside dieser Anthocyanidine. Sehr häufig enthält dieselbe Pflanze Mischungen verschiedener Anthocyanpigmente. Dann ist die Trennung der einzelnen Komponenten mit großen Schwierigkeiten verbunden; in verschiedenen Fällen hat sie sich sogar als undurchführbar erwiesen, wahrscheinlich weil Doppelverbindungen aus verschiedenen Individuen vorliegen. Bevor man diese Tatsache erkannte, sind viele Blütenpigmente, die sich später als Mischungen erwiesen, als besondere Verbindungen betrachtet und mit besonderen Namen belegt worden.

Die folgende Tabelle enthält die bisher isolierten und charakterisierten Anthocyane, dazu die Pflanzen, in denen sie vorkommen (17, 22, 23, 91, 92, 93). Es ist möglich, daß die weitere Forschung die Erkenntnis bringen wird, daß der eine oder andere der hier aufgeführten Farbstoffe noch nicht rein war und eine Mischung verschiedener Anthocyane darstellt.

1. Pelargonidinderivate.

Pelargonin	Diglucosid	in Blüten von Scharlachpelargonien (30, 76)
Punicin	Diglucosid (wahrscheinlich identisch mit Pelargonin)	in Blüten von Punica granatum (30)
Monardaein = Salvianin	Diglucosid, enthält außerdem p-Oxyzimtsäure und Malonsäure	in Blüten von Monarda didyma und Salvia splendens Selle und coccinea L. (30, 32, 35)
Callistephin	Monoglucosid	in Callistephus chinensis NEES, syn. Aster chinensis L. (Sommeraster) (80)

2. Cyanidinderivate.

Cyanin	Diglucosid	in den Blüten der roten Rose und der blauen Kornblume (92)
Mekocyanin	Diglucosid	in den Blüten von dunkelrotem Mohn (Papaver Rhoeas) (99)
Keracyanin	Rhamnoglucosid	in der schwarzen Kirsche (104)
Prunicyanin	Rhamnoglucosid	in der Haut der Pflaume (104)
Sambucin	Monoglucosid	in Holunderbeeren (Sambucus nigra), wahrscheinlich identisch mit Chrysanthemin (30, 47)
Idaein	Galaktosid	in der Preiselbeere (85)
Chrysanthemin = Asterin	Monoglucosid	in scharlachroten Winterastern, in Wald- und Gartenbrombeere (16, 63, 79)
Antirrhinin	Rhamnoglucosid	in magentafarbigen Löwenmaulblüten (Antirrhinum majus) (73)

3. Delphinidinderivate.

Delphinin	Diglucosid	in den Blüten des Rittersporns (Delphinium Consolida L.) (86)
Violanin	Rhamnoglucosid	in den Blüten des violetten Stiefmütterchens (Viola tricolor L.) (98)
Gentianin	Monoglucosid, enthält p-Oxyzimtsäure	in den Blüten von Gentiana acaulis = Gentiana vulgaris (30)
Vicin	Mischung von Monoglucosid und Monorhamnosid	in den Blüten von scharlachroten Wicken (Vicia L.) (30)

4. Päonidinderivate.

Päonin	Diglucosid	in den Blüten der roten Päonie (94)
Oxycoccicyanin	Monoglucosid	in Früchten von Oxycoccus macrocarpus, Pers. (13, 40)

5. Syringidinderivate.

Malvin	Diglucosid	in den Blüten der wilden Malve (Malva arborea) und Primula viscosa. Ferner in Primula integrifolia, hier aber verunreinigt mit etwas methoxylärmerem Anthocyan (33, 89)
Önin[1]	Monoglucosid	in der blauen Weintraube (102, 103)
Cyclamin (wahrscheinlich mit Önin identisch)	Monoglucosid	in den Blüten der Cyclamen (Cyclamen persicum MILL.) (25)
Ampelopsin[1] (wahrscheinlich mit Önin und Cyclamin identisch)	Monoglucosid	in den Beeren des wilden Weins (Ampelopsis quinquefolia MICHX.) (103)
Primulin	Monoglucosid	in roten Blüten von Primula polyanthus (74)

[1] Önin, Cyclamin und Ampelopsin enthalten eine kleine Beimengung von methoxylärmeren Anthocyanen (Delphinidin- oder Delphinidinmonomethylätherglucodiden?), die sich jedoch durch geeignete Krystallisationen aus Alkohol abtrennen lassen.

Die Anthocyane der Heidelbeeren — „Myrtillin“ — und der Blüten der schwarzen Malve (Althaea rosea) — „Althaein“ — sind Mischungen von Monoglucosiden (und Galaktosiden) des Syringidins und Delphinidins, vielleicht mit solchen eines Delphinidinmonomethyläthers; ähnliche Zusammensetzung besitzt der Farbstoff der Blüten von Muscari racemosum.

6. Hirsutidinderivate.

Hirsutin	Diglucosid	in den Blüten von Primula hirsuta (33)

Mikrochemischer Nachweis.

(1. Das eigentümliche Verhalten von Anthocyan zu Säure und Alkali kann gut verwertet werden. Hält man das Organ, Gewebe oder den Schnitt über Essigsäuredämpfe, so färbt sich Anthocyan meist leuchtend rot. Behandelt man nachher mit Ammoniakdämpfen, so tritt Umfärbung über Violett in Blau und schließlich Grün ein. Behandelt man den Schnitt gleich mit Alkali, so tritt meist Grünfärbung ein, die auf einer Mischfarbe von Blau (Anthocyan) und Gelb (Flavon) beruht.

2. Behandlung mit 50% Alkohol, (1%) Bleiacetat oder Aluminiumsalzlösungen führt zu roten, meist aber violetten oder blauen Färbungen und Niederschlägen.

3. Taucht man Gewebe in eine gelbliche Nikotinlösung, so verfärbt Anthocyan in Blau, Violett oder Grün.

4. Anthocyanreiche Gewebe (Blüten von Pelargonien, Dahlia, Rose oder Früchte von Mahonia) werden mit Essigsäure oder Salzsäure bedeckt und unter einer Glocke *sehr* langsam abdunsten gelassen. Es bilden sich am Deckglasrand rote Nadeln, Nadelbüschel und Drusen des Oxoniumsalzes.

In manchen Blüten (Pelargonien, Rittersporn) und Blättern (Rotkohl, Begonia) findet man das Anthocyan schon natürlich in Klumpen oder Krystallen.)

B. Isolierung von Anthocyanen.

Die Isolierung der Anthocyane aus den Pflanzen gründet sich auf die Schwerlöslichkeit ihrer Oxoniumsalze in Wasser oder Alkohol. Manche Farbstoffe dieser Gruppe liefern schwer lösliche Pikrate (z. B. Monardaein, Sambucin, Idaein, Önin, Cyclamin, Ampelopsin, Chrysanthemin, Vicin), andere geben gut krystallisierte, in Alkohol oder Wasser mäßig lösliche Chloride (Cyanin, Pelargonin, Delphinin, Malvin, Päonin, Keracyanin, Violanin, Hirsutin). In einem Fall, beim Mekocyanin, wurde ein schwer lösliches ferrocyanwasserstoffsaures Salz beobachtet. Gelegentlich gründet sich die Isolierung eines Anthocyans auch auf die Fällung des Bleisalzes.

Die folgenden Vorschriften geben Beispiele für die Extraktion und Reindarstellung einiger wichtigerer Anthocyane.

a) Darstellung von Päonin (94).

In einer Pulverflasche werden 1 kg getrocknete und gepulverte Päonienblüten mit 2 Liter 2proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen. Das Mehl nimmt in 2 Stunden die Flüssigkeit gut auf und gibt an sie einen großen Teil des Anthocyans ab. Man saugt auf der Nutsche ab und wäscht mit $1^1/_2$ Liter $^1/_2$proz. methylalkoholischer Salzsäure nach, die in 4—5 Portionen aufgegossen wird. Das Filtrat, das den Farbstoff fast vollständig enthält, fällt man mit dem doppelten Volumen Äther; in etwa 4 Stunden setzt sich die dunkelrote sirupöse Masse des Rohproduktes ab.

Diese Rohfällung wird mit 300 cc heißem Methylalkohol, der 2,2 g Chlorwasserstoff enthält, angerührt und mit 210 cc Eisessig versetzt. Unter zeitweisem Rühren bleibt das Gemisch im offenen Becherglas 60 Stunden lang stehen. Schon nach 1 Tag ist die unlösliche Masse teigig geworden, am zweiten Tag fest und kernig und am Ende pulverig, aber noch etwas hygroskopisch. Das Produkt ist gut filtrierbar; es wird auf der Nutsche nachgewaschen, mit 100 cm^3 2proz. methylalkoholischer Salzsäure und mit ebensoviel Äthylalkohol, der ein wenig Chlorwasserstoff enthält.

Die zweite Reinigungsoperation besteht darin, daß man den Farbstoff viermal etwa 10 Minuten lang mit 2proz. methylalkoholischer Salzsäure auskocht, die zwei ersten Male mit je 150, die letzten Male mit je 100 cc. Man saugt nach dem Auskochen auf der Nutsche ab und bringt das noch feuchte Pulver sogleich wieder in das Becherglas, um es mit neuem Lösungsmittel zu bearbeiten. Der letzte Auszug ist so rein, daß er beim Erkalten eine kleine Menge schöner Krystalle absetzt. Die früheren Auszüge liefern beim Abkühlen einen grünlich trocknenden Niederschlag, den man leicht mit 20proz. Salzsäure auf Päonidin verarbeiten kann.

Der Rückstand von der Behandlung mit Methylalkohol ist nicht mehr hygroskopisch, er enthält fast nichts mehr von schwammiger, kolloidaler Substanz, welche die Krystallisation verhindert. Zur Krystallisation wird die ganze Menge nach dem Trocknen in 800 cc $^1/_2$ n Salzsäure unter Kochen gelöst. Das Filtrat bildet bei eintägigem Stehen eine prächtige bronzeglänzende, braunrote Krystallisation von Päoninchlorid, die aus einheitlichen mikroskopischen Nadeln besteht und analysenrein ist (ca. 6 g).

b) Darstellung von Malvin (24, 89).

1 kg im Dampftrockenschrank getrocknete Blüten der wilden Malve (Malvae arboraeae), an denen die Blütenkelche nicht entfernt zu sein brauchen, wird fein gemahlen und mit so viel 2proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen, daß das Blütenpulver davon bedeckt ist. Nach halbstündigem Stehen nutscht man das Blütenmehl ab und wäscht den Rückstand mit 1proz. methylalkoholischer Salzsäure auf der Nutsche so lange aus, bis er nur noch schwach rot erscheint. Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden mit dem dreifachen Volumen Äther versetzt; dabei scheidet sich ein harziger Niederschlag aus. Nach ca. zweistündigem Stehen rührt man den letzteren mit 300 cc Methylalkohol an und schüttelt diese Suspension 2 Stunden auf der Maschine. Hierbei löst sich der Farbstoff auf, während eine beträchtliche Menge farbloser Begleitstoffe ungelöst bleibt. Diese werden durch Filtrieren abgetrennt und aus dem Filtrat das Farbstoffchlorid durch Zusatz des dreifachen Volumens Äther erneut ausgefällt. In diesem Reinheitszustand hat das Malvinchlorid bereits pulverige Beschaffenheit.

Zur weiteren Reinigung löst man dieses Rohprodukt in 40—50 cc heißem Wasser auf, filtriert die Lösung heiß und versetzt das Filtrat nach dem Abkühlen mit demselben Volumen 3proz. äthylalkoholischer Salzsäure. Schon nach eintägigem Stehen beginnt das Malvinchlorid in schönen mikroskopischen Nädelchen auszukrystallisieren; es wird nach 2—3 Tagen abgenutscht und mit einem Gemisch von Wasser und 3proz. methylalkoholischer Salzsäure nachgewaschen; aus den Mutterlaugen scheidet sich bei längerem Stehen eine weitere Menge des Farbstoffes in gut krystallisierter Form aus. Ausbeute bis zu 10 g. Malvinchlorid löst sich in Wasser ziemlich schwer, mit blaustichig roter Farbe. Es läßt sich aus verdünnter Salzsäure oder einer Mischung von Wasser und äthylalkoholischer Salzsäure gut umkrystallisieren. Eisenchlorid ruft in der Lösung

des Malvins keine Farbänderung hervor. Mit Natriumcarbonat gibt eine frisch bereitete wäßrige Lösung des Farbstoffes ein schönes Blau.

Auch das Malvinpikrat ist durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet, bildet braunrote oder kirschrote Nadeln, löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in gesättigter Pikrinsäure dagegen schwer.

c) Darstellung des Monardaeins (31).

850 g trockene und pulverisierte Blüten von Monarda didyma werden mit 3 Liter 2proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen. Die Masse bleibt über Nacht stehen; hierauf nutscht man ab und fällt aus dem tieforange gefärbten Filtrat den Farbstoff in rohem Zustand durch Zusatz des dreifachen Volumens Äther aus. Dieser Niederschlag wird in 600 cc heißem Wasser gelöst, die Flüssigkeit heiß filtriert und im Filtrat durch Zusatz von 250 cc heiß gesättigter Pikrinsäurelösung das Monardaeinpikrat zur Ausfällung gebracht. Dieses scheidet sich beim Erkalten der Lösung ölig ab. Um es vom beigemischten anorganischen Pikrat zu trennen, löst man es nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in 2proz. methylalkoholischer Salzsäure, filtriert von einem geringen unlöslichen Rückstand und fällt im Filtrat das Farbstoffchlorid erneut durch Äther.

Hierauf wird das Chlorid nach dem Auflösen in heißem Wasser durch Zusatz von Pikrinsäurelösung wieder ins Pikrat verwandelt und letzteres zweimal aus heißem Wasser umgelöst. Es wird von Wasser in der Hitze reichlich aufgenommen, scheidet sich jedoch beim Erkalten fast vollständig in öliger Form aus. Nach diesen Reinigungen verwandelt man es ins Chlorid zurück, indem man das möglichst von Wasser befreite Pikrat in 10proz. methylalkoholischer Salzsäure aufnimmt und mit Äther (3—4 Vol.) Monardaeinchlorid fällt. Dieses scheidet sich in Flocken ab, die getrocknet ein Gewicht von 10 g haben.

Das Farbstoffchlorid löst sich in sehr verdünnter Salzsäure in der Hitze leicht, in der Kälte schwer; es scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in roten, homogen aussehenden Tröpfchen aus, die in der Kälte allmählich fest werden. Auch Monardaeinchlorid wird nur von heißem Wasser reichlich aufgenommen und setzt sich beim Erkalten der Lösung in roten Tropfen ab, die sich bei tieferen Temperaturen verfestigen. Das Sulfat ist ebenfalls schwer löslich, dasselbe trifft für das Pikrolonat zu.

Die Farbe dieser wäßrigen Monardaeinchloridlösung schlägt nach Zusatz eines Tropfens Sodalösung in Violett, nach Zugabe überschüssiger Natronlauge unter starker Aufhellung gegen Braun um. Natriumacetat bewirkt Verfärbung nach Rotviolett. In Methylalkohol löst sich Monardaeinchlorid leicht mit roter Farbe und ohne Fluorescenz. Ferrichlorid erzeugt in der scharlachroten, wäßrigen Monardaeinchloridlösung Vertiefung und Verschiebung der Farbe gegen Braunrot.

Monardaein ist ein komplex zusammengesetzter Anthocyanfarbstoff, aus Monardin, para-Oxyzimtsäure und Malonsäure bestehend.

Die Spaltung des Monardaeins in die 3 Komponenten erfolgt am leichtesten durch kalte alkalische Verseifung. Zum Beispiel werden 3 g Monardaeinchlorid in 35 cc 10proz. Natronlauge gelöst und diese Flüssigkeit 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Hierauf macht man mit konzentrierter Salzsäure schwach kongosauer und zieht die Lösung mit Äther, der die abgespaltene para-Oxyzimtsäure und Malonsäure aufnimmt, mehrmals aus.

Die von para-Oxyzimtsäure und Malonsäure befreite wäßrige Farbstofflösung wird jetzt durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 5 % gebracht, worauf nach wenigen Minuten die Krystallisation des Monardins (Pelargonidindiglucosids) beginnt, die schon nach ungefähr $^1/_2$ Stunde beendigt ist. Zur weiteren Reinigung wird das Monardin in wenig heißem Wasser, dem 1 Tropfen Salzsäure zugesetzt ist, gelöst, die Lösung filtriert und mit so viel konzentrierter Salzsäure vermischt, daß der Chlorwasserstoffgehalt 3—5 % beträgt. Monardinchlorid krystallisiert dabei in feinen roten Nadeln, die teils zu Drusen verwachsen sind, aus. Es wird von kaltem Wasser merklich, mit oranger Farbe, die bedeutend weniger rotstichig als diejenige des Monardaeins ist, gelöst; infolge partieller Zersetzung des Monardins zur Farbbase nimmt die Flüssigkeit bald einen violetten Ton an.

Monardinchlorid schmilzt bei 184° unter Aufschäumen. Die Farbe einer wäßrigen Monardinlösung schlägt bei Zusatz von wenig Soda nach Violett um. Eisenchlorid verdunkelt die orangerote Lösung etwas; der Umschlag ist wenig charakteristisch.

d) Isolierung und Fraktionierung des Heidelbeerfarbstoffes (27, 102, 103).

Die Trester von 40 kg Heidelbeeren, deren Gewicht 1,8 kg betrug, werden ohne vorheriges Trocknen mit 3 Liter 2proz. methylalkoholischer Salzsäure über-

gossen und darin 3 Stunden liegengelassen. Hierauf bringt man die Masse auf die Nutsche, wäscht den Nutschenrückstand mit 2 Liter 1 proz. methylalkoholischer Salzsäure nach und fällt in den vereinigten Filtraten den rohen Farbstoff durch Zusatz des 4—5fachen Volumens Äther aus. Die extrahierten Trester liefern bei einem zweiten Auszug mit methylalkoholischer Salzsäure noch weitere Farbstoffmengen.

Die Rohfällungen werden nochmals in Methylalkohol gelöst und der Farbstoff erneut mit Äther niedergeschlagen. Hierauf nimmt man ihn in 500 cc heißem Wasser auf, filtriert die Flüssigkeit und versetzt sie mit 200 cc heiß konzentrierter Pikrinsäurelösung. Schon während des Abkühlens der Lösung beginnt das Farbstoffpikrat auszukrystallisieren. Es wird, nachdem die Flüssigkeit Zimmertemperatur angenommen hat, abgenutscht (Pikratfraktion II). Aus der Mutterlauge scheidet sich bei zwölfstündigem Stehen in der Kälte eine weitere, leichter lösliche Pikratfraktion aus (Fraktion I).

Diese leichter lösliche Farbstoffpikratfraktion I erscheint nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter dem Mikroskop in häufig zu Drusen verwachsenen Nadeln und Spießen. Sie ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem noch beträchtlich löslich und völlig methoxylfrei. Nach den Ergebnissen der Analyse sowie der Alkalischmelze, die zu Phloroglucin und Gallussäure führt, liegt ein Delphinidinmonoglucosid bzw. eine Mischung von isomeren Delphinidinmonoglucosiden vor. Daß letzteres zutrifft, ergibt sich aus den Produkten der sauren Hydrolyse des Farbstoffes, unter denen Glucose und Galaktose gefunden werden.

Die ca. 30 g betragende Heidelbeerfarbstoffpikratfraktion II besitzt, im Farbstoffchlorid bestimmt, einen Methoxylgehalt von ca. 3%. Bei sechsmaligem Umkrystallisieren aus Wasser geht ihr Gewicht auf 25 g zurück, gleichzeitig steigt der Methoxylgehalt auf 5,7%. Wird das sechsmal umkrystallisierte Farbstoffpikrat weiteren 6 Krystallisationen aus heißem Wasser unterworfen, wobei man zur Zurückdrängung der Dissoziation des Salzes der Flüssigkeit etwas Pikrinsäure zusetzt, so steigt der Methoxylgehalt weiter auf 7,1% (im Farbstoffchlorid bestimmt).

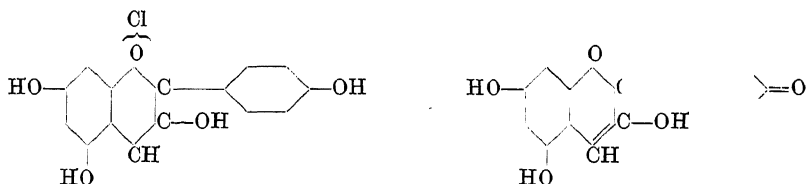
Das zwölfmal umkrystallisierte Heidelbeerfarbstoffpikrat (Gewicht noch 14 g) wird weiteren 19 Krystallisationen aus pikrinsäurehaltigem Wasser unterworfen. In dem Maße, als es einheitlicher wird, nimmt seine Schwerlöslichkeit zu. Während die Farbe der Mutterlauge bis gegen die 20. Krystallisation jeweilen tief rotbraun bleibt, erscheint sie nach den weiteren Krystallisationen hellbraunrot. Pikratausbeute nach der 31. Krystallisation 4 g, Methoxylgehalt des Farbstoffes im Chlorid bestimmt 7,7%.

Der Heidelbeerfarbstoff besteht somit aus einer Mischung von methoxylfreien und methoxylhaltigen Anthocyanen, und zwar sind in dieser Mischung Delphinidinmonoglucosid, Delphinidingalaktosid und Syringidinglucosid nachgewiesen; vielleicht kommen darin auch Glucoside eines Delphinidinmonomethyläthers vor.

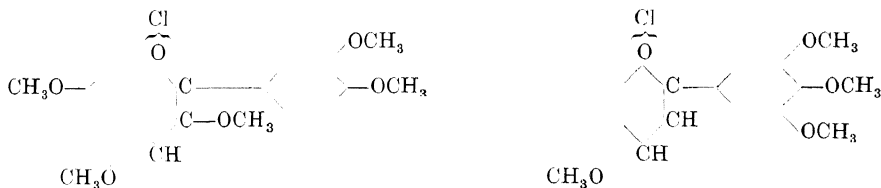
C. Eigenschaften der Anthocyane.

Die reinen Anthocyane sind in der Regel durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; im Gegensatz dazu gelingt es häufig nur schwierig, aus Mischungen solcher Stoffe Krystallfraktionen abzuscheiden, wie denn überhaupt Löslichkeit, Farbenreaktionen, Krystallgestalt, Krystallwassergehalt usw. der Anthocyane von ihrem Reinheitsgrad sehr stark abhängig sind. Zur Beurteilung von Identität oder Verschiedenheit zweier Farbstoffe dieser Gruppe ist es daher unbedingt erforderlich, daß sie in höchstem Grad von Reinheit vorliegen.

Die Oxoniumsalze der Anthocyane zeigen durchwegs rote Lösungsfarben von verschiedenen Nuancen: die Pelargonidinderivate gelblichrot (ziegelrot), die Cyanidinderivate rot, die Delphinidinverbindungen blaustichigrot. Die roten Färbungen der Blüten werden durch solche Oxoniumsalze hervorgerufen. Beim Alkalisieren der roten Anthocyanlösung tritt Farbenumschlag nach Blau oder Blauviolett, der Farbe der Anthocyanmetallsalze (Phenolate) ein. Diese Farbenänderungen beim Übergang vom sauren zum alkalischen Medium und umgekehrt war für blaue und rote Blüten schon lange bekannt, doch erst WILLSTÄTTER hat den Einfluß der Acidität und Alkalität des Zellsaftes für die Farbenänderung in den Blüten richtig gedeutet.

Die blaue Farbe, welche sämtliche *natürliche* Anthocyanidine in alkalischem Medium besitzen, ist übrigens nicht allen Anthocyanidinderivaten eigen. J. M. HEILBRON (1, 7, 10, 19) wies nach, daß nur solche Benzopyryliumverbindungen blaue oder violette Alkalisalze liefern, welche in 4'-Stellung des Phenylrestes eine freie Hydroxylgruppe enthalten. Diese und andere Beobachtungen führten ihn zur Schlußfolgerung, daß sich die blauen, freien Anthocyanidine und ihre Alkaliverbindungen von einer chinoid strukturierten Molekel ableiten:

Diese Anschauung wird durch die Feststellung, daß alle natürlich vorkommenden Anthocyane in 4'-Stellung eine unverschlossene Hydroxylgruppe besitzen und mit Alkali Farbenumschlag nach Blau zeigen, stark gestützt. Man darf vielleicht noch einen Schritt weitergehen und sagen, daß nur bei Offenhaltung des Hydroxyls 4' der Pflanze die Möglichkeit bleibt, diese Anthocyanfarbstoffe in roter (Oxoniumsalz), violetter oder blauer (chinoide Alkalisalze) Nuance zu verwenden.

Für rein blaue Färbungen in alkalischem Medium sind allerdings mindestens 4 Hydroxylgruppen notwendig, die sich, etwa wie beim Pelargonidin, auf die ganze Molekel verteilen müssen (R. ROBINSON [51]). Besetzung einer OH-Gruppe durch einen Zuckerrest, ausgenommen in 4'-Stellung, scheint die Blaufärbung nicht zu beeinträchtigen, da die entsprechenden Naturprodukte die blaue Farbe zeigen.

Es sei bemerkt, daß in Ausnahmefällen auch Anthocyanidine, die keine freie Hydroxylgruppe haben, z. B.

mit Soda violette Niederschläge geben.

Wenn die Farben blauer Blüten durch Alkali- und Erdalkalisalze, diejenigen roter durch Oxoniumsalze der Anthocyane bedingt werden, darf man erwarten, daß sich in blauen Blüten mehr Asche als in roten findet. An einer Reihe nach

dieser Richtung untersuchten Blüten hat sich diese Erwartung bestätigt gefunden (19):

Rote Blüten:			*Blaue Blüten:*		
Granaten	Asche	4,29%	Violet. Mohn	Asche	10,0%
Päonien	„	4,66%	Waldmalven	„	13,8%
Nelken	„	6,34%	Kornblumen	„	11,1%
			„Schwarze Malven" . .	„	9,1%

Wie bereits hervorgehoben, liegen in den natürlichen Anthocyanen teils Mono-, teils Di-Glucoside vor; in letzterem Fall sind die beiden Zuckerreste entweder als Disaccharidgruppe oder als 2 Monosaccharidreste im Molekül vorhanden. Man hat bisher Glucose, Rhamnose und Galaktose als Spaltprodukte nachgewiesen; welcher Art die Disaccharidreste sind, entzieht sich noch unserer Kenntnis. Die Entscheidung, ob ein Anthocyan dem Mono- oder Disaccharidtypus angehört, läßt sich meistens durch die Feststellung des Verteilungskoeffizienten des Farbstoffes zwischen Amylalkohol und verdünnter Salzsäure erbringen: Anthocyandiglucoside werden der wäßrigen Salzsäurelösung durch Amylalkohol meist nur in Mengen von 1—2% entzogen, der Verteilungskoeffizient der Monoglucoside zwischen Amylalkohol und sehr verdünnter Salzsäure (0,5proz.) ist ca. 1 : 9; die Anthocyane, deren disaccharidischer Zuckerrest aus Rhamnose und Glucose besteht, stellen sich bezüglich Löslichkeit zwischen die eigentlichen Diglucoside und die Monoglucoside: ihr Verteilungskoeffizient Amylalkohol : Wasser beträgt ca. 1 : 17 bis 1 : 11.

Im folgenden sind die Verteilungszahlen einiger Anthocyane zwischen Amylalkohol und 0,5proz. Salzsäure aufgeführt[1]. Die Bestimmungen sind so gemacht, daß 0,01 g Anthocyanchlorid in 50 cc 0,5proz. Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit zweimal mit je 50 cc Alkohol ausgeschüttelt wurde. Die Zahlen bedeuten den Bruchteil der vom Amylalkohol aufgenommenen Substanz nach der ersten und zweiten Ausschüttelung mit Amylalkohol.

	Erste Lösung	Zweite Ausschüttelung
Önin . . .	10,2	10,6
Ampelopsin	10,0	9,5
Myrtillin[2] .	11,1; 10,9	10,7; 10,6
Keracyanin .	6,7	6,9
Prunicyanin	9,6	9,8
Cyanin . .	1,9	1,6
Malvin . . .	1,6	1,6

Anthocyane, die sich vom Cyanidin und Delphinidin ableiten, sowie diese beiden Anthocyanidine selbst, verändern in wäßriger und alkoholischer Lösung ihre roten Farben nach Violett bis Violettblau, wenn eine kleine Menge Ferrichlorid hinzugesetzt wird. Diese sehr empfindliche Reaktion versagt bei allen Anthocyanidinen, welchen zwei *benachbarte* phenolische Hydroxylgruppen fehlen, also z. B. beim Pelargonidin, Päonidin, Syringidin und ihren Derivaten. Sie ist spezifisch für Anthocyanfarbstoffe, die eine Brenzcatechin- oder Pyrogallolgruppierung in ihrer Molekel enthalten:

O C— (Benzolring) —OH, —OH; COH   O C— (Benzolring) —OH, —OH, —OH; COH

und eignet sich vorzüglich, Verbindungen dieser Art zu erkennen und in Mischungen nachzuweisen.

---

[1] In der Originalabhandlung (WILLSTÄTTER u. ZOLLINGER: A. 412, 209 [1917]) findet sich die Angabe 0,05proz. Salzsäure, doch scheint es sich, wie aus dem übrigen Zusammenhang hervorgeht, um 0,5proz. Säure zu handeln.

[2] Rohprodukt.

Von den vom Syringidin sich ableitenden natürlichen Glucosiden fehlt die Eisenchloridreaktion nur dem Malvin vollkommen; aber auch nur dieses Anthocyan zeigt genau den von der Theorie geforderten Methoxylgehalt. Beim Öninchlorid liegt er ca. 0,6%, beim Cyclamin ebenfalls eine Kleinigkeit zu tief. Parallel dazu verändern wäßrige Cyclamin und Öninlösungen ihren Farbton auf Zusatz von Ferrichlorid etwas, allerdings sehr wenig; sie werden also noch Spuren von Delphinidin- oder Delphinidinmonomethylätherderivaten enthalten, die sich allerdings in diesem Fall durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol entfernen lassen.

Sehr starke violette Eisenchloridreaktionen zeigen die Fraktionen des Heidelbeerfarbstoffes, die nach dem früher Gesagten (vgl. S. 947) aus Mischungen von Delphinidin und Syringidinglucosiden bestehen. Die Heidelbeerfarbstofffraktion mit 7,7% OCH_3 nimmt in Wasser nach Zugabe von wenig Ferrichlorid weinrote, in Alkohol violettrote Farbe an; Fraktionen mit 6% OCH_3 färben sich violett bzw. blauviolett, und Delphinidin zeigt rein blaue Nuance. Vom methoxylreichsten bis methoxylfreien Farbstoff besteht bei der Ausführung der Eisenchloridreaktion ein stetiger Übergang der Farbtöne. Die meisten Anthocyane und Anthocyanidine gehen in sehr schwach saurer, neutraler und besonders leicht in alkalischer Lösung in eine farblose Modifikation über, die Pseudobase. Mineralsäuren regenerieren aus ihr die Oxoniumsalze. Die Erscheinung entspricht der Carbinolbildung der Triphenylmethanfarbstoffe. Für die Pseudobasen kommen Schemata wie die folgenden in Frage:

doch existieren auch andere Konstitutionsauffassungen.

D. Hydrolyse der Anthocyane zu Anthocyanidinen.

Die hydrolytische Entfernung des Zuckerrestes aus den Anthocyanen gelingt am besten durch kurzes (3 Minuten langes) Kochen des Farbstoffes mit 20proz. Salzsäure. War das Anthocyan rein, so fällt das bei der Spaltung entstehende Anthocyanidin meistens schon während des Kochens der salzsauren Lösung gut krystallisiert aus; nur Delphinidin neigt dazu, in weniger gut krystallisierten Formen aufzutreten und bedarf daher manchmal des Umkrystallisierens.

Aus solchen Anthocyanen, die neben dem Zuckerrest und dem Anthocyanidinanteil noch organische Säuren in ihrer Molekel gebunden enthalten, entfernt man die letzteren am zweckmäßigsten durch alkalische Hydrolyse bei gewöhnlicher Temperatur. So werden durch diese Operation aus Monardaein (Salvianin) p-Oxyzimtsäure und Malonsäure, aus Gentianin, dem Farbstoff des blauen Eisenhuts und dem der Ivestraube p-Oxyzimtsäure, aus Delphinin 2 Mol p-Oxybenzoesäure abgespalten (30, 34, 35, 78, 86).

Im folgenden werden 2 Beispiele des Abbaues von Anthocyanen zu Anthocyanidinen gegeben:

a) Hydrolyse des Cyanins (82).

1 g krystallisiertes Cyaninchlorid wird mit 300 cc 20proz. Salzsäure rasch zum Kochen und dann noch 3 Minuten weiter erhitzt. In einer Minute nach dem Beginn des Siedens ist die Substanz klar gelöst. Schon in der Hitze scheidet sich die Hauptmenge des Cyanidinchlorids in prächtigen Nadeln aus, die nach

dem Erkalten von der sehr hellen Mutterlauge abfiltriert, mit 20proz. Salzsäure gut gewaschen und nachher getrocknet werden.

Im Filtrat, welches den abgespaltenen Zucker enthält, kann derselbe nach Ausschütteln der letzten Farbstoffreste mittels Amylalkohol und darauffolgendem Ausschütteln des in Lösung gegangenen Amylalkohols durch Äther entweder titrimetrisch nach BERTRAND oder polarimetrisch bestimmt werden. Auch läßt sich auf die bekannte Weise das Osazon bereiten.

Das bei der Spaltung erhaltene Cyanidinchlorid, das in theoretischer Ausbeute entsteht, krystallisiert in schön lebhaft metallglänzenden langen Nadeln. In weniger reinem Zustande, z. B. bei der Gewinnung aus amorphem Cyanin, neigt das Chlorid dazu, sichel- und haarartig gebogene Formen zu bilden.

b) Hydrolyse des Delphinins (87).

Von verdünnter Salzsäure wird das Glucosid selbst bei Siedehitze nur langsam gespalten, von 20proz. aber in wenigen Minuten; es entzieht sich leicht ein kleiner Teil der Substanz der Spaltung infolge der Schwerlöslichkeit in konzentrierter Säure. Da das Delphinidin zu Zersetzungen neigt, wobei es in schwer lösliche, amorphe Produkte verwandelt wird, ist seine Hydrolyse tunlichst rasch auszuführen.

Man löst z. B. 1 g in 50 cc Wasser, setzt einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu, bringt hierauf den Farbstoff durch Erwärmen in Lösung und läßt zu der heißen Flüssigkeit 60 cc konzentrierte Salzsäure einfließen, wobei 1 Teil des Farbstoffchlorids wieder ausfällt. Beim Sieden erfolgt zunächst vollständige Auflösung, dann teilweise Ausscheidung des Delphinidinchlorids. Nach 2—3 Minuten langem Kochen wird rasch abgekühlt, wobei sich der Niederschlag bedeutend vermehrt. Man filtriert nun nach einstündigem Stehen im Eisschrank ab.

Das Filtrat enthält die aus Delphinidin abgespaltene p-Oxybenzoesäure, den Zucker sowie noch etwas gelösten Farbstoff. Die Oxybenzoesäure läßt sich nach dem teilweisen Abdampfen der Salzsäure der Flüssigkeit durch Äther entziehen, hierauf der Farbstoffrest mit Amylalkohol ausschütteln, und in der weitgehend entfärbten Lösung kann nach dem Entfernen des Amylalkohols mit Äther die Glucose polarimetrisch oder titrimetrisch bestimmt werden.

Das bei der Spaltung des Delphinidins erhaltene Delphinidinchlorid läßt sich von schwer löslichen Beimischungen durch Krystallisation aus Salzsäure befreien. Man schüttelt z. B. das fein gepulverte Rohprodukt mit dem 20fachen an 5proz. Salzsäure 1 Stunde lang und stellt die gebildete Lösung nach dem Filtrierten in einen Exsiccator, der mit demselben Volumen konzentrierter Salzsäure beschickt ist. In dem Maße, als die Farbstofflösung Chlorwasserstoff aufnimmt, scheidet sich das Delphinidinchlorid allmählich in Krystallen ab, in einer Ausbeute von 0,7 g aus 8 g Glucosid.

c) Hydrolytischer Abbau von Monardaein (= Salvianin)[1] (32, 35).

1. Abbau zum Monardin = Salvinin. 3 g Monardaeinchlorid werden in 35 cc 10proz. Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf macht man mit konzentrierter Salzsäure schwach kongosauer und zieht die Lösung mit Äther, der die abgespaltene p-Oxybenzoesäure sowie einen Teil der gebildeten Malonsäure aufnimmt, mehrmals aus. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten einen Rückstand, der nach dem Anreiben mit einigen Tropfen Wasser krystallin wird. Er besteht aus 0,4 g p-Oxyzimtsäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein ist (Schmelzpunkt 206°).

Die durch Ätherextraktion von p-Oxyzimtsäure befreite wäßrige Farbstofflösung wird jetzt durch Zusatz konzentrierter Salzsäure auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 5% gebracht, worauf nach wenigen Minuten die Krystallisation des Monardinchlorids (Salvininchlorids) beginnt, die schon nach 1 Stunde nahezu vollendet ist. Mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert (Auflösen

[1] Monardaein = Salvianin ist ein Pelargonidindiglucosid, verbunden mit 1 Mol. p-Oxyzimtsäure und 2 Mol. Malonsäure und besitzt außerdem einen Methoxylgehalt von ca. 6,1 %; der letztere rührt wahrscheinlich von Veresterung der Malonsäuregruppen her.

in Wasser, Zusatz von konzentrierter Salzsäure bis zu 5% HCl-Gehalt) schmilzt dieses Pelargonidindiglucosid bei 184°.

2. Nachweis der Malonsäure im Monardaein. 1,5 g Monardaein werden in 100 cc 20proz. Salzsäure 3 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten nutscht man den Niederschlag ab, dampft das Filtrat bei 45° im Vakuum auf ein kleines Volumen ein, extrahiert wiederholt mit Äther und verdampft schließlich den letzteren. Der zurückbleibende Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser angerieben und vom Ungelösten abgenutscht. Das wäßrige Filtrat hinterläßt nach dem Eindampfen einen krystallisierten Rückstand, den man mit etwas Äther anreibt und hierauf absaugt. In ihm liegt schon ziemlich reine Malonsäure vor (Schmelzpunkt 131°).

3. Hydrolyse des Monardins zu Pelargonidin. 0,2 g Monardinchlorid ($C_{27}H_{31}O_{15}Cl + 12\% \ H_2O$) werden mit 30 cc 20proz. Salzsäure 3 Minuten gekocht. Schon in der Hitze fällt der zuckerfreie Farbstoff in einheitlich aussehenden, schwalbenschwanzähnlichen Krystallzwillingen von gelber Farbe vollständig aus. Er wird abgenutscht, mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit absolutem Äther gewaschen. Das salzsaure Filtrat enthält die abgespaltene Glucose, die sich polarimetrisch oder titrimetrisch bestimmen läßt.

Pelargonidin löst sich in Methylalkohol, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt ist, mit oranger Farbe; auch vom Wasser wird es besonders bei schwacher Erwärmung leicht aufgenommen, aber zum Teil zur Pseudobase isomerisiert.

E. Abbau von Anthocyanen durch Wasserstoffperoxyd (36, 15).

Sowohl Anthocyane wie Anthocyanide, welche im Phenylrest keine *benachbarten freien* Hydroxylgruppen enthalten, lassen sich durch 15proz. Wasserstoffperoxydlösung tief abbauen, wobei häufig sehr charakteristische Oxydations- oder Spaltprodukte entstehen. Aber sowohl im Verlauf des Abbaues wie in der Ausbeute der Spaltstücke bestehen zwischen den einzelnen Farbstoffen oft charakteristische Differenzen.

Den ursprünglichen Anthocyanen noch nahestehende Oxydationsprodukte erhält man bei der Einwirkung von Perhydrol auf die Farbstoffe Malvin und Hirsutin; sie haben die Bezeichnung Malvon bzw. Hirsuton erhalten; letzteres ist ein Methoxylderivat des ersteren.

Wenn man z. B. 2 g Malvinchlorid in 10 cc Wasser heiß löst und zu dieser Flüssigkeit nach dem Erkalten 10 cc 30proz. Wasserstoffperoxyd fügt, so verschwindet die rote Farbe innerhalb 10—20 Minuten, und nach 1—3 Stunden beginnt die Krystallisation des farblosen Malvons, das filzige Nadeln bildet und bald die ganze Flüssigkeit erfüllt. Ausbeute bis 1,6 g.

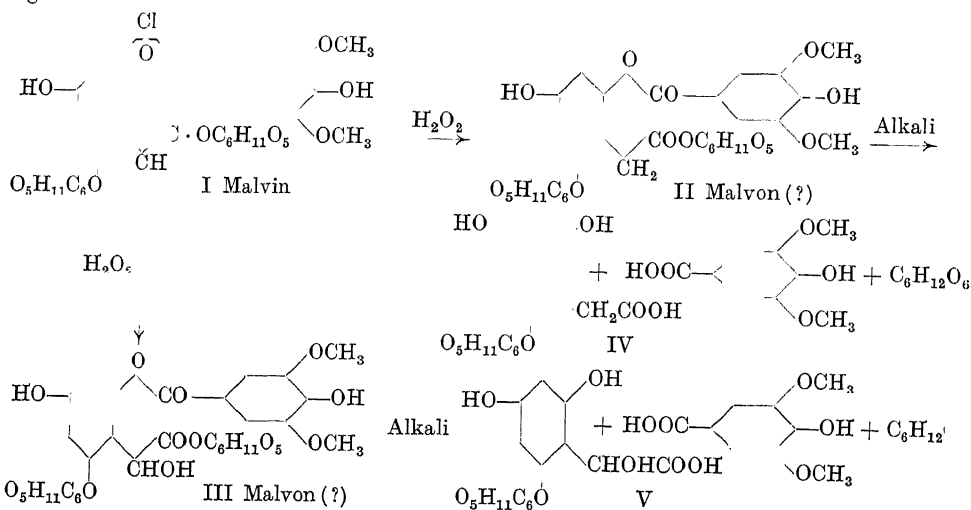
Malvon läßt sich aus Wasser, in welchem es heiß spielend, in der Kälte sehr wenig löslich ist, leicht umkrystallisieren. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{29}H_{36}O_{19}$, H_2O. Alkalien spalten schon in der Kälte 1 Mol Syringasäure und 1 Mol Traubenzucker ab. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin bildet sich unter Eliminierung eines Mols Glucose ein gut krystallisiertes Phenylhydrazid. Ammoniak in absolut alkoholischer Lösung erzeugt schon in der Kälte unter Verdrängung von 1 Mol Glucose in analoger Weise ein Amid.

Die leichte Abspaltbarkeit des Syringasäurerestes und einer Molekel Traubenzucker weist darauf hin, daß diese beiden Gruppen im Malvon esterartig gebunden sind. Der zweite Traubenzuckerrest befindet sich glucosidisch verankert in der Phloroglucinhälfte der Verbindung (Hydroxyl 5 oder 7). Für Malvin gibt die nachstehende Formel I das zur Zeit wahrscheinlichste Strukturbild wieder. Dem Malvon fällt entweder Formel II oder III zu. III ($C_{29}H_{36}O_{20}$) entspricht der empirischen Zusammensetzung des Malvons bzw. steht mit den Analysenergebnissen in Einklang, II enthält 1 Mol Sauerstoff weniger, und man müßte in diesem Fall die Annahme machen, daß die Substanz 1 Mol fest gebundenes Krystallwasser enthält. Eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturbildern wird erst nach der Isolierung des bei der Verseifung entstehenden dritten Spaltstückes, der Phloroglucinkomponente, möglich sein. Bisher ist es nicht geglückt, dieses in krystallisierter Form zu fassen;

zu erwarten ist entweder Phloroglucyl-essigsäure-glucosid IV oder Trioxy-mandelsäure-glucosid V.

Cl O HO— $\cdot OC_6H_{11}O_5$ OCH₃ —OH OCH₃ CH $O_5H_{11}C_6O$ I Malvin $\xrightarrow{H_2O_2}$ HO— O CO— OCH₃ —OH OCH₃ $COOC_6H_{11}O_5$ CH_2 $O_5H_{11}C_6O$ II Malvon (?) $\xrightarrow{\text{Alkali}}$ HO OH + HOOC— OCH₃ —OH OCH₃ + $C_6H_{12}O_6$ CH_2COOH $O_5H_{11}C_6O$ IV

H_2O_2

HO— O CO— OCH₃ —OH OCH₃ $COOC_6H_{11}O_5$ CHOH $O_5H_{11}C_6O$ III Malvon (?) Alkali HO— OH + HOOC— OCH₃ —OH OCH₃ + $C_6H_{12}O_6$ CHOHCOOH $O_5H_{11}C_6O$ V

Beim Perhydrolabbau der anderen bisher untersuchten Anthocyane ließen sich schwer lösliche Oxydationsprodukte vom Charakter des Malvons nicht isolieren; statt ihrer findet man in der wasserstoffperoxydhaltigen Flüssigkeit oft die durch weiteren Abbau entstandenen aromatischen Säuren, die sich durch Ausäthern gewinnen lassen, so z. B. Vanillinsäure als Spaltstück des Päonins. Die Ausbeuten an diesen Säuren sind allerdings gering, viel kleiner als beim Perhydrolabbau der entsprechenden zuckerfreien Anthocyanidine (vgl. S. 959).

F. Eigenschaften der natürlichen Anthocyanidine.

Die Anthocyanidine bilden sich, wie oben ausgeführt und durch Beispiele erläutert wurde, bei der sauren Hydrolyse der Anthocyane und fallen hierbei gewöhnlich direkt krystallisiert aus. Anthocyanidinmischungen sind schwierig zu trennen; daher ist es zweckmäßig, daß die für den hydrolytischen Abbau benützten Anthocyane in reiner Form zur Anwendung gelangen, sofern man einheitliche Anthocyanidine darstellen will.

Die wichtigsten natürlichen Anthocyanidine konnten, insbesondere durch R. ROBINSON und seine Mitarbeiter, synthetisch hergestellt werden.

Die Lösungsfarben der Anthocyanidine verschieben sich in der Reihenfolge: Pelargonidin, Päonidin, Cyanidin, Syringidin, Delphinidin von Orangerot bis Blaustichigrot. Die Löslichkeit der Farbstoffchloride in Methyl- und Äthylalkohol ist bedeutend, diejenige in stark verdünnter Salzsäure meist beträchtlich, während sich die Sulfate durch größere Schwerlöslichkeit auszeichnen, ebenso mehrere Pikrate (vgl. Tabelle). Natriumacetat bewirkt in alkoholischen Anthocyanidinlösungen Farbumschlag nach Violett, Soda nach Blau, wobei ebenfalls eine violette Phase durchlaufen wird. In Wasser erleiden die Farbstoffe ziemlich schnelle Isomerisation zur Pseudobase, besonders leicht in der Hitze, wobei sich die Lösungen völlig entfärben; beim Erwärmen mit Säure kehrt die Farbe zurück.

Eisenchlorid ruft in Cyanidin- und Delphinidinlösungen Farbumschlag nach Blau hervor; FEHLINGsche Lösung wird von allen natürlichen Anthocyanidinen teils schon in der Kälte, teils beim Erhitzen reduziert.

Die folgende Tabelle orientiert über die wichtigsten Eigenschaften der als Spaltprodukte natürlicher Anthocyane aufgefundenen Aglucone:

	Pelargonidin	Cyanidin	Delphinidin	Päonidin	Syringidin	Hirsutidin
Lösungsfarbe	rot	violettrot	blaustichigrot	violettrot	violettrot	violettrot
Kristallgestalt	rechtwinklige Täfelchen oder vierseitige Prismen oder schwalbenschwanzähnliche, Zwillinge	lange Nadeln, in weniger reinem Zustand, sichel- und haarartige Formen	bräunlichschwarze Täfelchen oder hantelförmige Krystalle	lange Nadeln	lange Prismen und Nadeln, oft Rosetten bildend	Nadeln
Löslichkeit des Chlorids in Wasser	ziemlich leicht löslich, Sulfat schwerer	sehr schwer in verdünnter Salzsäure, Sulfat ebenfalls schwer löslich	leicht löslich auch in verdünnten Säuren; Sulfat schwer löslich	ziemlich leicht löslich, auch in Salz- und verdünnter Schwefelsäure	ziemlich löslich, schwer in 0,5% HCl, Sulfat sehr schwer löslich	ziemlich löslich
Löslichkeit in CH_3OH und C_2H_5OH	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht löslich in C_2H_5OH, in CH_3OH vorübergehend löslich; dann Krystallisation	leicht
Eisenchloridreaktion	nicht charakteristisch	intensiv blau	intensiv blau, unbeständig in wäßriger, beständiger in alkoholischer Lösung	nicht charakteristisch (sehr schwach)	keine Reaktion	keine Reaktion
Verhalten gegen FEHLINGsche Lösung	reduziert in der Wärme	reduziert in der Kälte	reduziert in der Kälte	Reduktion beim Kochen	Reduktion beim Kochen	Reduktion beim Kochen
Verhalten in H_2O	allmähliche Entfärbung	Entfärbung beim Erwärmen (Isomerisation)	in der Kälte langsam, in der Hitze schnelle Isomerisation (Entfärbung)	beim Kochen Entfärbung	sehr verdünnte Lösung entfärbt sich beim Kochen	verdünnte Lösung entfärbt sich beim Kochen
Farbumschlag der Lösung mit Soda nach	blau	violett, dann blau	violett, dann blau	wie Cyanidin	violett, dann grünblau, ziemlich beständig	violett, dann grünblau
Pikrat, Löslichkeit in H_2O	—	leicht löslich	schwer löslich	ziemlich schwer löslich	schwer löslich	—

G. Absorptionsspektren der Anthocyanidine (75).

Die Anthocyanidine sowie die untersuchten Anthocyane absorbieren im untersuchten Gebiet von 6000—2000 Å sehr stark. Ein Absorptionsmaximum — die Ursache der Farbe — liegt im sichtbaren Gebiet; außerdem haben alle untersuchten Verbindungen eine Bande bei ca. 2700 Å, Pelargonidin drei weitere, von denen zwei ebenfalls dem Ultraviolettgebiet angehören.

Zu den von SVEND AAGE SCHOU ausgeführten Untersuchungen dienten 0,0001—0,00004 molare Lösungen der Anthocyanidinchloride in Alkohol, der 0,0001 molar in bezug auf HCl war.

Pelargonidin besitzt von allen natürlichen Anthocyanidinen das am meisten diskontinuierliche Spektrum; 2 Banden treten im Sichtbaren, 3 im Ultraviolett auf. Von den ersten beiden liegt die eine Bande im kurzwelligsten Teil des sichtbaren Spektrums.

Im Cyanidinchloridspektrum sind die Banden II, III und IV verschwunden, nur Bande III im langwelligen Ultraviolett erkennt man noch als eine Wölbung auf der Absorptionskurve. Bande I im Sichtbaren ist um 60 Å gegen Rot verschoben, Bande V um 65 Å. Weiter ist die Intensität der Absorption im Sichtbaren um 0,14 Einheiten in log ε gestiegen.

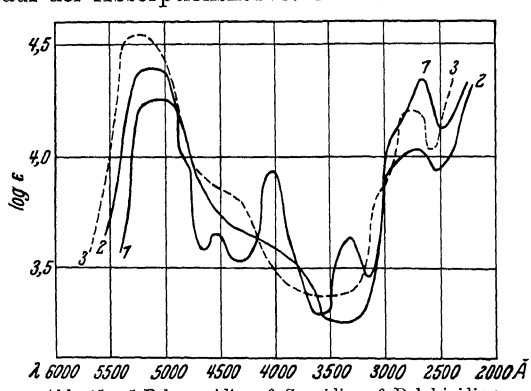



Abb. 45. *1* Pelargonidin. *2* Cyanidin. *3* Delphinidin.

Delphinidin besitzt ein dem Cyanidin sehr ähnliches Absorptionsspektrum. Nur findet man eine weitere Verschiebung gegen Rot; verglichen mit Cyanidin ist das Maximum im Sichtbaren um 120 Å, im Ultraviolett auch um 120 Å verschoben. Die Intensität der Bande I ist nochmals um 0,15 Einheiten gewachsen.

Substanz	Bande	Maximum Å	ε	log ε	Minimum Å	ε	log ε
Pelargonidin ..	I.	5045	17 800	4,25	4650	3 800	3,58
	II.	4540	4 450	3,65	4320	3 400	3,53
	III.	4005	8 700	3,94	3580	2 000	3,30
	IV.	3310	4 350	3,64	3140	2 900	3,46
	V.	2670	21 900	4,34	2475	13 500	4,13
Cyanidin	I.	5105	24 550	4,39	3380	1 800	3,26
	II.	2695	10 700	4,03	2540	8 700	3,94
Delphinidin ..	I.	5225	34 650	4,54	3500	2 400	3,38
	II.	2750	15 850	4,20	2580	10 700	4,03

Päonidin und Syringidin besitzen, verglichen mit den beiden entsprechenden, nichtmethylierten Cyanidinen Cyanidin und Delphinidin, sowohl nach der Lage der Maxima wie nach der Größe der Absorptionskoeffizienten fast unveränderte Absorptionsspektra. Die Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppen hat somit nur einen sehr geringen Einfluß.

Substanz	Bande	Maximum Å	ε	log ε	Minimum Å	ε	log ε
Päonidin	I.	5110	37 150	4,57	3350	2 400	3,38
	II.	2740	15 850	4,20	2525	10 200	4,01
Syringidin ...	I.	5200	37 150	4,57	3500	2 350	3,37
	II.	2735	14 450	4,16	2550	8 700	3,94

Von den Spektren der natürlichen Anthocyane ist dasjenige des Malvins eingehender untersucht worden. Es ist demjenigen des zugehörigen zuckerfreien Farbstoffes, des Syringidins, sehr ähnlich; die Lage der beiden Hauptmaxima (Bande I und II) erscheint kaum verändert, ebensowenig die Größe des Absorptionskoeffizienten für die Bande II, während die Intensität der Absorption im Sichtbaren bedeutend niedriger geworden ist. Die größten Veränderungen betreffen das mittlere Ultraviolett; hier ist die Absorptionskurve des Malvins unnuanciert und durchläuft ein breites, flaches Minimum.

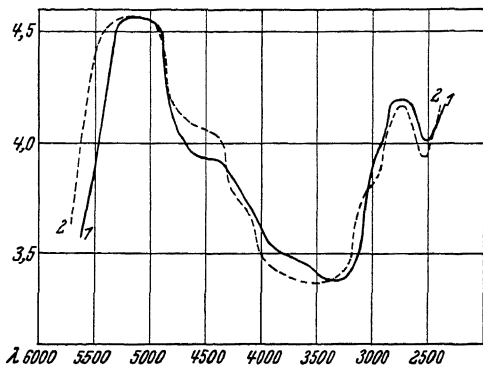



Abb. 46. *1* Päonidin. *2* Syringidin.

Im alkalischen Medium (95% Alkohol, 0,001 n NaOH) besitzt Malvin ein stark verändertes Spektrum. Die starke Rotverschiebung entspricht dem Farbumschlag von Rot nach Blau; in

Substanz	Bande	Maximum Å	ε	log ε	Minimum Å	ε	log ε
Malvin (schwach	I.	5190	10 700	4,03	3900	1300	3,11
sauer)	II.	2775	15 500	4,19	—	—	—
Malvin (schwach	I.	—	—	—	4710	1600	3.21
basisch)	II.	4510	3 000	3,48	4180	2100	3,32
	III.	3895	2 800	3,45	3775	2450	3,39
	IV.	3220	10 450	4,02	3090	2750	3,44

dem Gebiet, in welchem die saure Malvinlösung das breite Minimum besitzt, treten jetzt 2 Maxima auf (3895 Å und 3220 Å).

Abb. 47. *1* Malvinchlorid. *2* Malvin in Alkali.

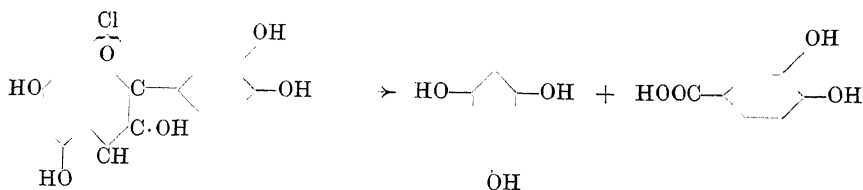
H. Abbau der Anthocyanidine.

Man hat zur Zeit hauptsächlich 3 Verfahren, um über die Natur eines Anthocyanidins Aufschluß zu erhalten: die Alkalischmelze, den Abbau mit Barytwasser oder verdünnter Natronlauge und endlich die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd. Die erste Methode eignet sich insbesondere zum Nachweis des Phloroglucinrestes, während die in 2-Stellung des Pyryliumkernes stehende aromatische Gruppe in der Regel besser durch den Baryt- oder Perhydrolabbau gefaßt werden kann.

a) Alkalischmelze.

Sie wird meistens mit ca. 70% KOH ausgeführt und liefert 2 Spaltstücke, ein phenolisches (Phloroglucin) und ein saures (aromatische Oxysäure). Da aber unter den Bedingungen einer solchen Alkalischmelze Methoxylgruppen

schon weitgehend verseift werden, ist das Verfahren hauptsächlich zur Strukturermittlung methoxylfreier Anthocyanidine zu gebrauchen.

```
        Cl
        O            OH                                                    OH
HO         C—                 —OH   →  HO—        —OH  +  HOOC—               —OH
           C·OH
        CH
  HO                                          OH
```

Beispiele.

Spaltung des Cyanidins durch Alkali (84). 0,5 g Cyanidin werden bei etwa 100° in 8 g Ätzkali und 3 cc Wasser eingetragen und die Temperatur im Tiegel rasch in die Höhe gebracht. Bei 210—220° ist die Entfärbung vollständig, darnach steigert man die Temperatur noch einige Minuten lang bis etwa 250°.

Nach dem Lösen der Schmelze in wenig Wasser wird angesäuert und mit Äther extrahiert, der Ätherauszug mit Bicarbonatlösung in 2 Fraktionen geschieden. Im Äther bleibt das phenolische Spaltungsprodukt zurück, namentlich Phloroglucin, in das Bicarbonat geht Protocatechusäure.

Das Phloroglucin krystallisiert in Prismen und Täfelchen vom Schmelzpunkt 210°. Die Protocatechusäure, gereinigt durch das mit Bleiacetat gefällte Bleisalz, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Säulen vom Schmelzpunkt 198—199°. Grüne Eisenchloridreaktion.

Spaltung des Pelargonidins durch Alkali (77). 0,5 g Pelargonidinsalz werden in eine Mischung von 10 g Ätzkali und 3 g Wasser eingetragen und die Masse 2—3 Minuten auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt zerlegt man durch Ausziehen seiner ätherischen Lösung mit Natriumbicarbonat in 2 Fraktionen; der im Äther hinterbleibende Anteil besteht aus einer Spur Phenol und hauptsächlich aus Phloroglucin, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein vorliegt. Schmelzpunkt 207—209°. Die saure Komponente besteht in p-Oxybenzoesäure mit einer kleinen Beimischung von Protocatechusäure. Ihre Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser.

b) Abbau mit Barytwasser oder verdünnter Natronlauge.

1—2stündiges Erhitzen der Anthocyanidine mit einer 10—15proz. wäßrigen Natronlauge oder 10proz. Barytlösung genügt in der Regel, um aus Anthocyanidinen, oft neben der Phloroglucinkomponente, das saure Spaltstück, die Oxycarbonsäure, in reinem Zustand abzutrennen. Da unter diesen Umständen Methoxylgruppen nicht verseift werden, ist es möglich, bei diesem Verfahren auch die aus methoxylierten Anthocyanidinen abgespaltenen Oxysäuremethyläther rein zu fassen und damit die Struktur der methylierten Anthocyanidine zu ermitteln. Die Ausbeuten an reinen Oxysäuremethyläthern wechseln mit der Natur des Anthocyans und betragen meistens 10—35% der Theorie.

Bei einzelnen Farbstoffen, z. B. dem Önidin und Malvidin, läßt sich die methylierte Oxysäure nach der Spaltung mit 15proz. Natronlauge direkt krystallisiert isolieren. In anderen Fällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die zunächst amorphen Abbauprodukte einer halbstündigen Nachbehandlung mit kochender Bariumhydroxydlösung zu unterziehen oder die ganze Spaltung mit Barytwasser auszuführen. Die Abtrennung reiner Verbindungen wird dadurch sehr erleichtert, wahrscheinlich weil Bariumhydroxyd amorphe Nebenprodukte bzw. Oxydationsprodukte niederschlägt.

Beispiele.

Spaltung des Önins mit verdünnter Natronlauge (28). 1,0 g Öninchlorid wird mit 15 cc 12proz. Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit im Wasserstoff-

strom 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert und schüttelt mit Äther aus. Der ätherische Extrakt wird mehreremal mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, die alkoholische Lösung angesäuert und erneut mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen dieses Ätherauszuges bleibt ein Öl zurück, welches beim Anreiben mit einigen Tropfen Wasser krystallin wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser (Tierkohlezusatz) 0,11 g. Die in weißen Nädelchen krystallisierende Substanz ist Syringasäure (Schmelzpunkt 203°).

Abbau des Farbstoffs der schwarzen Malve („Althaein") (29). 1,3 g des genannten Chlorids werden mit 10 cm³ 20proz. Natronlauge 1 Stunde im Wasserstoffstrom gekocht. Nach dem Erkalten säuert man die Flüssigkeit an, äthert sie aus, verdampft den Äther und erhitzt den Rückstand mit 15 cc 10proz. Barytlösung weitere 2 Stunden im Wasserstoffstrom zum Sieden. Nachdem die Flüssigkeit kalt geworden ist, wird sie durch Abnutschen von ausgeschiedenen, unlöslichen Niederschlägen getrennt, hierauf mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Dem Äther entzieht man mittels konzentrierter Natriumbicarbonatlösung die vorhandene Carbonsäure und führt letztere nach dem Ansäuern des Bicarbonatextraktes erneut in Äther über. Dieser Äther hinterläßt nach dem Verdunsten einen Rückstand, der beim Anreiben mit einigen Tropfen Wasser sofort krystallin wird. Ausbeute 0,07 g. Nach dem Umkrystallisieren Nadeln vom Schmelzpunkt 203°, identisch mit Syringasäure.

Die ätherische Lösung, welcher mit Bicarbonat die Syringasäure entzogen worden war, hinterläßt nach dem Verdunsten einen krystallinen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin reines Phloroglucin darstellt.

c) Abbau mit Wasserstoffperoxyd.

Dieses Verfahren eignet sich für den Abbau von Anthocyanidinen, welche in der Phenylgruppe, die in 2-Stellung des Pyryliumkernes haftet, keine benachbarten freien Hydroxylgruppen enthält, also z. B. für Pelargonidin, Päonidin, Syringidin und Hirsutidin. In diesen Fällen führt der Abbau zu aromatischen Oxysäuren, die durch Oxydation aus jenem substituierten Phenylkern hervorgehen, und zwar in so guter Ausbeute, daß das Verfahren hier dem Abbau mit Barytwasser bzw. Natronlauge vorzuziehen ist. Ein Nachteil liegt darin, daß sich die Phloroglucinkomponente hierbei bisher nicht fassen ließ.

Für Cyanidin- und Delphinidinabbau ist die Methode nicht sehr geeignet, da diese Farbstoffe vom Perhydrol großenteils in unlösliche schwarze Oxydationsprodukte übergeführt werden. Immerhin gelang es noch, aus Cyanidin auf diesem Wege geringe Mengen von Protocatechusäure zu erhalten. Liegen Gemische von Delphinidin und Syringidinfarbstoffen vor, wie dies z. B. bei denjenigen aus Althaea rosea und aus den Heidelbeeren der Fall ist, so entstehen naturgemäß unter der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd kleine Mengen Syringasäure; aber gerade in diesen Fällen ist wegen den erwähnten, nebenhergehenden Oxydationen der oben beschriebene Barythydratabbau für den Syringasäurenachweis günstiger.

Beispiele.

Oxydation von Syringidin mit Wasserstoffperoxyd (20). 2 g exsiccatortrockenes Malvinchlorid werden durch 3 Minuten langes Kochen mit 20proz. Salzsäure in Syringidinchlorid übergeführt. Das abgenutschte Produkt wäscht man zweimal mit Wasser, löst es hierauf in 60 cc heißem Wasser und setzt 40 cc 30proz. Wasserstoffperoxydlösung hinzu. Nach fünfstündigem Stehen ist die Lösung entfärbt, dagegen hat sich eine kleine Menge noch gefärbtes Produkt fest ausgeschieden. Man läßt über Nacht stehen, nutscht hierauf die ausgefallenen amorphen Flocken ab und schüttelt das Filtrat mit Äther aus. Die Ätherextrakte werden zur Entfernung des gelösten Perhydrols zweimal mit Wasser gewaschen,

nachher verdunstet. Der zurückbleibende Rückstand krystallisiert beim Anreiben mit Wasser. Ausbeute 0,14 g Syringasäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein ist, Schmelzpunkt 203°.

Oxydation von Päonidinchlorid mit Wasserstoffperoxyd (21). Zur Oxydation versetzt man 0,75 g Päonidinchlorid mit 12 cc Wasser, fügt 12 cc 30 proz. Perhydrol hinzu und verfährt im übrigen genau wie beim vorbeschriebenen Abbau des Syringidins. Das Päonidinchlorid löst sich in der geringen Flüssigkeitsmenge anfangs nicht völlig auf, doch schadet dies für den Abbau nichts, da der ungelöste Farbstoff in dem Maße in Lösung geht, als der bereits gelöste der Oxydation anheimfällt. Nach 2—3 Stunden ist kein Bodenkörper mehr vorhanden.

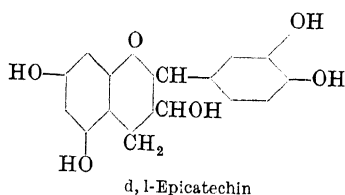
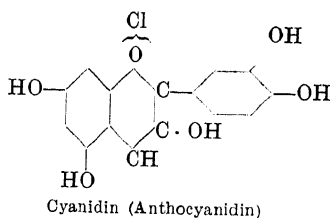
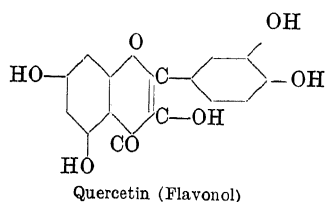
Das saure Spaltprodukt ist Vanillinsäure; Ausbeute 0,125 g. Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen Nädelchen und schmilzt bei 204°.

J. Beziehungen der Anthocyanidine zu anderen Klassen natürlicher Pflanzenstoffe (Flavonolen und Catechinen).

Die Anthocyanidine stehen in bezug auf ihren Oxydationszustand zwischen den Flavonolen und Catechinen:

Quercetin (Flavonol)

Cyanidin (Anthocyanidin)

d, l-Epicatechin

Es besteht die größte Wahrscheinlichkeit, daß diese 3 Verbindungsklassen in der Pflanze genetisch verknüpft sind und ineinander übergeführt werden.

Auch in vitro ist es gelungen, Quercetin zu Cyanidin (Willstätter [96]) und Cyanidin zu Epicatechin zu reduzieren (Freudenberg [8]). Die umgekehrte Reaktion, die Oxydation der niederen Oxydationsstufen zu den höheren, ließ sich bisher nicht verwirklichen. Dagegen glückte es, die an Quercetin bewirkte Reduktion zu verallgemeinern, d. h. andere in der Natur vorkommende Flavonole zu Anthocyanidinen zu reduzieren.

Beispiele.

1. Reduktion von Quercetin zu Cyanidinchlorid. Man löst 2 g Quercetin in 100 cc warmem Alkohol, fügt 75—100 cc 7 proz. Salzsäure und 300 g Quecksilber hinzu; dann trägt man 40 g 4 proz. Natriumamalgam oder 1 g Magnesium ein und hält die Temperatur dabei auf 35°. Die Flüssigkeit wird anfangs schön blaurot, dann wird infolge des Verderbens von Allocyanidin die Nuance mehr bräunlich. Von der filtrierten Lösung dampft man an der Pumpe

gegen 100 cc ab, und zwar bei etwa 40°, damit Allocyanidin fast gänzlich zerstört wird. Seine Zersetzungsprodukte bleiben noch in Lösung, während Quercetin in Nadeln ausfällt zusammen mit Cyanidinchlorid, das sich unter dem Mikroskope in kugeligen Gebilden von dunkler Farbe zeigt. Dieses Gemisch wird in wenig Alkohol aufgenommen und mit 600 cc Äther gefällt. Der in Flocken ausgeschiedene Farbstoff ist nun frei von Quercetin, enthält aber noch Spuren von Allocyanidin. Er ließ sich durch kurzes Erhitzen mit 4proz. Salzsäure reinigen; beim Stehen in der Kälte krystallisierte das Cyanidchlorid in Nädelchen, die nochmals aus Salzsäure umkrystallisiert wurden. Dann war das Präparat rein; die glänzenden langgestreckten Krystalle stimmten in Form und Farbe, in den Löslichkeitsverhältnissen und im gesamten Verhalten überein mit dem aus der Kornblume, der Rose und der Preiselbeere gewonnenen Cyanidinchlorid.

2. d, l-Epicatechin aus Cyanidin (8). 0,357 g Cyanidinchlorid (+ 2 aq.; 1 Millimol) werden in 5 cc Methanol und 0,02 cc konzentrierter Salzsäure (1,19) gelöst und sofort in eine Schüttelente gebracht, in der sich 1 g wasserstoffgesättigter Platinmohr unter 2 cc Methanol befindet. Mit 3 cc wird nachgespült und sofort in Eis zu schütteln begonnen. Schon nach wenigen Minuten sind 22—24 cc aufgenommen (1 Mol), und die Lösung ist entfärbt. Wird jetzt herausgenommen, so kehrt die rote Farbe zurück. Das zweite Mol Wasserstoff wird in einer halben Stunde aufgenommen. Wenn die Reaktion länger dauert, so wird die Ausbeute stark beeinträchtigt. Bei gut gelungenem Versuche kehrt an der Luft nur noch eine schwache Rosafärbung zurück. Die Flüssigkeit wird vom Platin in ein Zentrifugenglas abdekantiert unter Verwendung von 30 cc Aceton. Die Salzsäure wird durch Zusatz von 5—7 cc n/5 wäßriger Thalliumcarbonatlösung entfernt. Das ausfallende Thallochlorid reißt die Reste des Platins nieder. Sobald die Hauptmenge der Chlorionen ausgefällt ist, wird eine Probe der über dem Thallochlorid stehenden Lösung abfiltriert und mit verdünnter Silbernitratlösung geprüft. Falls der Neutralpunkt überschritten ist, tritt sofort Schwarzfärbung durch Reduktion des Silbers ein. Die Lösung muß schließlich frei von Chlor- und Thalloionen sein. Auf letztere wird mit einer nicht zu schwachen, wäßrigen Lösung von Kaliumjodid und Kaliumacetat geprüft.

Nach dem Zentrifugieren erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung. Sie wird bei Unterdruck auf 2—3 cc eingeengt und in einen Schacherlapparat von 10—20 cc Fassungsvermögen übergespült. Nun wird 36 Stunden mit Äther extrahiert. Im Siedekolben sollen sich stets etwa 50 cc Äther befinden. Der Äther wird verjagt, der Rückstand in 3—5 cc Eiswasser durch längeres Schütteln aufgenommen; dabei bleiben amorphe Anteile ungelöst, von denen in der Kälte filtriert oder dekantiert wird. Die klare Lösung wird im Exsiccator völlig eingetrocknet und der helle, rötlichbraune Rückstand in wenigen Kubikzentimetern Aceton gelöst. Durch Zusatz von Benzol wird der gefärbte Anteil niedergeschlagen. Wenn der Versuch nicht gut gelungen ist, beträgt er einen erheblichen Teil des Ganzen. Die überstehende hellweingelbe Lösung wird abgegossen und der Bodensatz erneut der Behandlung mit Aceton und Benzol unterworfen. Die vereinigten Abgüsse werden bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand löst sich klar in wenig Wasser. Die wäßrige Lösung wird im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Chlorcalcium zum dünnen Sirup eingeengt, mit d, l-Epicatechin geimpft und unter eine Glocke neben Wasser gebracht. Nach 24 Stunden ist die Hauptmenge in Form von feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln auskrystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und in wenig Wasser bei gelinder Wärme geschmolzen. Die Lösung wird mit Eiswasser auf 5 cc aufgefüllt, von einer geringen Trübung filtriert und erneut wie oben zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 90 mg = 32%. Die Krystalle haben, wie es bei diesen Catechinen stets der Fall ist, oberflächlich einen rötlichen Anflug. Die Mutterlaugen enthalten amorphen Gerbstoff, der eine starke Leimfällung gibt.

K. Synthesen von Anthocyanidinen und Anthocyanidinglucosiden.

Die fruchtbarste Synthese für Anthocyanidine besteht in der Kondensation von ortho-Oxyaldehyden mit Acetophenon bzw. Acetophenonderivaten; das Verfahren geht auf Perkin, Robinson und Turner (48) zurück, wurde aber erst von R. Robinson in den letzten Jahren so ausgestaltet, daß es sich zum Aufbau fast jedes beliebigen Anthocyanidinfarbstoffes eignet.

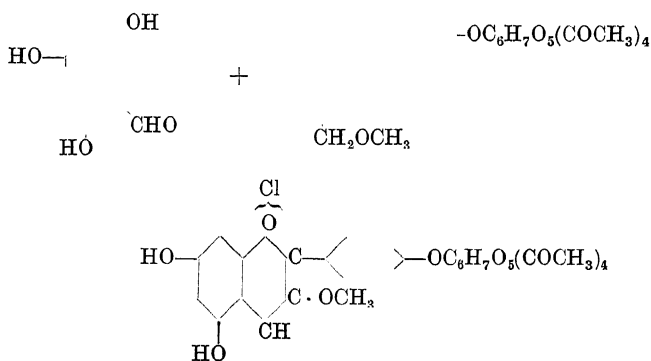
Die Kondensation des ortho-Oxyaldehyds mit dem Acetophenonderivat wird durch trockenen Chlorwasserstoff bewirkt:

OH CO— —OCH_3 HCl Cl O
HO— + HO— -OCH_3
CHO CH_2OCH_3 $COCH_3$ CH
HO HO

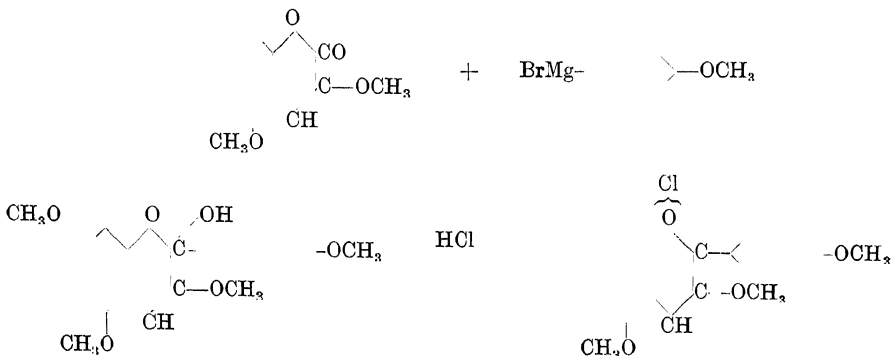
Als Lösungsmittel verwendet man z. B. Äther, Eisessig, Ameisensäure u. a. m. Beim Einleiten des Salzsäuregases färbt sich die Flüssigkeit infolge der einsetzenden Anthocyanidinbildung rot. In manchen Fällen krystallisiert das Farbstoffchlorid direkt aus, andernfalls kann es durch Einengen der ätherischen Lösung resp. durch Zusatz von Äther zur Eisessig- oder Ameisensäurelösung zur Ausscheidung gebracht werden.

Verwendet man zur Synthese Tetracetylglucoside von ortho-Oxyaldehyden bzw. Oxyacetophenonverbindungen, so gelangt man auf analogem Weg zu den Acetylderivaten künstlicher Anthocyanidinglucoside, die sich z. B. durch Ammoniak zu den freien Glucosiden verseifen lassen:

OH -$OC_6H_7O_5(COCH_3)_4$
HO— +
CHO
HO CH_2OCH_3

Cl
O
HO— C— —$OC_6H_7O_5(COCH_3)_4$
C · OCH_3
CH
HO

Eine zweite Anthocyanidinsynthese, die beispielsweise von WILLSTÄTTER (100) zur ersten Synthese des Pelargonidins, später auch zu der des Cyanidins benützt wurde, beruht auf dem Umsatz von methoxylierten Cumarinen mit Arylmagnesiumsalzen:

O
CO
C—OCH_3 + BrMg- —OCH_3
CH
CH_3O

CH_3O O OH Cl
C- -OCH_3 HCl O
C—OCH_3 C— -OCH_3
CH C· -OCH_3
CH_3O CH
CH_3O

Die Methode geht auf DECKER und FELLENBERG (6) zurück; sie ist von beschränkter Bedeutung, da sie die Darstellung partiell verätherter Farbstoffe kaum zuläßt und man in der Wahl des Arylmagnesiumsalzes naturgemäß sehr beschränkt ist.

Beispiele.

Cyanidinchlorid (53). Durch eine Lösung von 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzaldehyd (4,5 g) und ω-Methoxyacetoveratron (5,2 g) in 50 cc Äther leitet man während einer Stunde einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Die Lösung nimmt bald eine rote Farbe an, und nach ca. 30 Minuten kann durch Reiben Krystallisation des Cyanidinchlorid-pentamethyläthers hervorgerufen werden. Man stellt jetzt das Gefäß mit der Reaktionslösung unter eine Glasglocke, unter welcher sich außerdem festes Natriumhydroxyd befindet, läßt während mehreren Stunden stehen, filtriert hierauf den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther und trocknet (5,5 g). Das Farbstoffchlorid krystallisiert aus Alkohol, der ein wenig Chlorwasserstoff enthält, in kleinen roten Nadeln, aus einer Mischung von Alkohol und konzentrierter wäßriger Chlorwasserstoffsäure in dünnen Nadeln. Es ist in Alkohol mit rotvioletter Farbe leicht löslich; beim Verdünnen mit Wasser bleicht die Farbe aus.

Zur Abspaltung der Methylgruppen wird der vorbeschriebene Pentamethyläther (3,2 g) zusammen mit 15 g Phenol mit 180 cc Jodwasserstoffsäure (*d* 1,7) 30 Minuten im Stickstoffstrom zum leichten Kochen erhitzt. Hierauf gibt man 2 Vol. Wasser und viel Äther zu der erkalteten Lösung, wobei sich beim Erkalten der Farbstoff in Nadeln ausscheidet. Die Substanz (1,8 g) ist Cyanidinjodid, identisch mit dem aus dem Naturprodukt gewonnenen Salz. Zur Überführung in das Chlorid fällt man aus der wäßrigen Lösung des Jodids (3 g) durch Zusatz einer wäßrigen Natriumacetatlösung die blauviolette Farbbase aus, wäscht sie mit Wasser und löst sie in Anwesenheit einer Spur von Silber in 100 cc 3proz. wäßriger Chlorwasserstoffsäure in der Hitze. Die Lösung wird noch heiß filtriert, das Filter mit 50 cc 3proz. Chlorwasserstoffsäure nachgewaschen; zum Filtrat gibt man 50 cc konzentrierte Salzsäure, worauf beim Stehen der dunkelroten Lösung das Cyanidinchlorid in kurzen roten Prismen, die einen grünen Oberflächenglanz haben, ausfällt. Das Salz ist identisch mit dem aus Blüten isolierten Cyanidinchlorid.

Die folgende Tabelle enthält alle einfacheren bisher bekannt gewordenen Anthocyanidine.

L. Tabellarische Zusammenstellung synthetischer Anthocyanidine und Anthocyane.

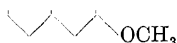
Cl_2H
O

1. In Wasser unter Entfärbung leicht löslich. Soda gibt einen gelben Niederschlag, der in Alkalien nicht löslich ist (6, 48).

$FeCl_4$
O

2. Durch Wasser entfärbt (50).

OCH_3

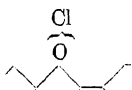
$FeCl_4$
O

3. Durch Wasser entfärbt (49).

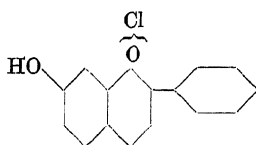
OC_2H_5

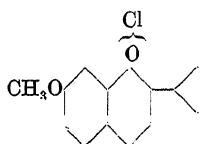
Cl
O

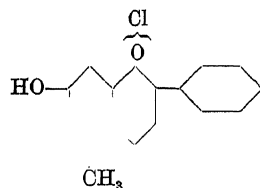
4. Von Wasser leicht hydrolysiert. Ebenso erzeugt Natriumacetat sofort die Pseudobase (61).

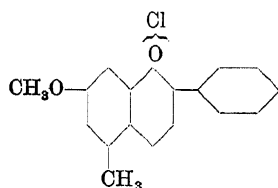
OH

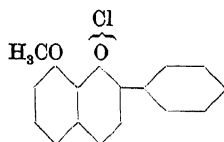
Cl
O
OCH_3

5. Die orangegelbe Lösung in Alkohol zeigt keine Fluorescenz (61).

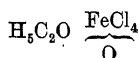
Cl
O
HO

6. Natriumacetat oder Soda fällen aus der wäßrigen Lösung die rotbraune, amorphe Farbbase, die in Wasser unlöslich ist, aber von verdünnter Kalilauge mit rotbrauner Farbe gelöst wird (2, 48).

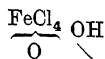
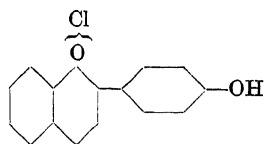
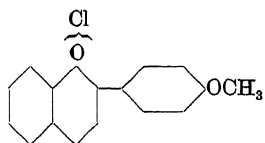
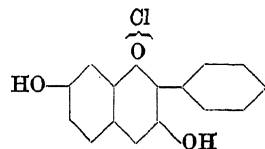
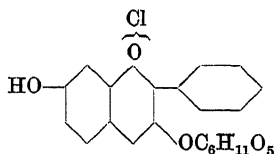
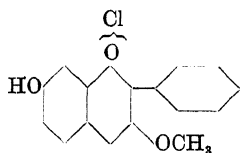
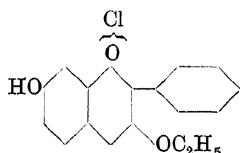
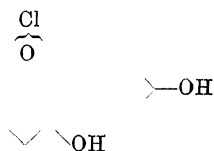
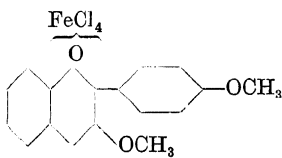
Cl
O
CH_3O

7. Die wäßrige Lösung zeigt starke, bläulichgrüne Fluorescenz (5, 48).

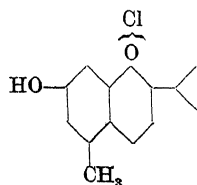
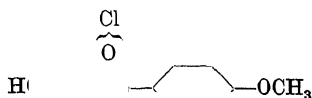
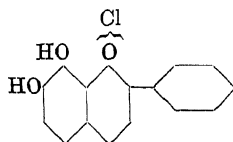
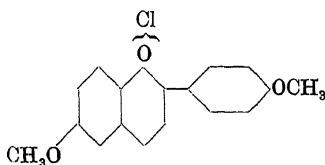
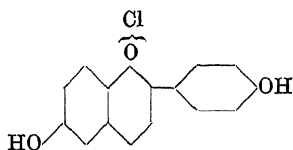
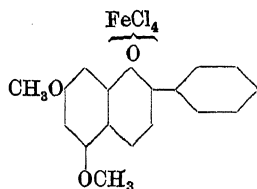
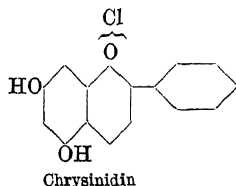
Cl
O
HO—
CH_3

8. Keine Fluorescenz in Methylalkohol. Natriumacetat fällt aus der wäßrigen Lösung die Farbbase (14).

Cl
O
CH_3O—
CH_3

9. Lösungen in Wasser, Methylalkohol und Schwefelsäure fluorescieren intensiv apfelgrün (14).

Cl
H_3CO O

10. Die wäßrige Lösung entfärbt sich langsam (60)

H_5C_2O $FeCl_4$
O

11. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz (58).

$FeCl_4$
O OH

12. Fügt man zur Lösung in verdünnter Salzsäure rasch einen großen Überschuß von Soda, so erhält man eine vorübergehende purpurrote Färbung. Filtriert man nun vom Eisenhydroxyd ab und säuert an, so wird das farblose Filtrat gelb und mit Überschuß von Soda wieder rot, also Bildung der Pseudobase (61).

13. In Wasser und in den Alkoholen erhält man orange gefärbte Lösungen, die mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure gelb werden und sich mit Alkalien rot färben (61).

14. Die wäßrige Lösung entfärbt sich langsam (48).

15. In Brunnenwasser rötlichviolette Lösung, die mit einer Spur Essigsäure blaßviolett wird. Natriumacetat fällt aus der wäßrigen Lösung die violette Farbbase. Alkoholische Lösungen fluorescieren grün. Natriumacetat färbt eine amylalkoholische Lösung rot, rasch verblassend. Soda färbt violett (51, 66).

16. Die saure alkoholische Lösung ist orange gefärbt und wird mit Natriumacetat rot. Isomerisierung wurde beobachtet. Isoamylalkohol extrahiert die wäßrige Lösung teilweise (66).

17. Natriumacetat fällt aus wäßriger, saurer Lösung einen carminroten Niederschlag. In Brunnenwasser oder neutraler $CaCl_2$-Lösung hellcarminrot gelöst, einige Tropfen Essigsäure entfärben. In destilliertem Wasser gelöst, tritt rasch Entfärbung ein. Beim Erwärmen mit Natriumacetat oder Behandeln mit Soda oder NaOH erhält man gelbe Lösungen, die beim Ansäuern nicht mehr orange werden (50).

18. Durch Wasser oder Natriumacetat hydrolysiert, unter Abscheidung eines tiefcarmin gefärbten Niederschlages, der in Wasser nicht, aber in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Die Lösung in Methylalkohol ist gelb und wird von Wasser farblos gefällt (49).

19. Beim Behandeln mit viel Wasser wird eine farblose Lösung der Pseudobase erhalten. Mineralsäuren regenerieren die orangerote Farbe des Oxoniumsalzes. Wäßrige oder wäßrigalkoholische Sodalösungen sind rot mit einem Stich ins Violette (68).

20. Die orangerote Lösung in verdünnter HCl wird auf Zusatz von Natriumacetat farblos (50).

H_3C Cl
$—OCH_3$
CH_3 OH

21. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist orangerot. Die Farbbase fällt aus der wäßrigen Lösung auf Zusatz von Natriumacetat aus und löst sich in Benzol mit blauer Farbe (71).

Cl
O
HO
OH
Chrysinidin

22. Natriumacetat fällt aus wäßriger Lösung die rote Farbbase, die sich in Soda mit nicht intensiver Farbe löst. Auch in Wasser tritt beim Erwärmen Hydrolyse zur Farbbase ein. Die Lösung in Alkohol ist orangerot und zeigt keine Fluorescenz. Sie wird durch Soda tiefbraunrot, in dünnen Schichten orange. Analoge Reaktion mit Natronlauge, aber beim Erwärmen Umschlag nach Orange. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz. Die ψ-Base wurde nicht beobachtet (2, 54, 56).

$FeCl_4$
O
CH_3O
OCH_3

23. Hinzufügen von Natriumacetat zur gelblichroten Lösung gibt eine milchige Suspension, die mit Äther extrahiert werden kann (57).

Cl
O
OH
HO

24. In wäßriger Lösung geben Soda oder NaOH stabile hellcarminrote Färbungen. In Alkohol sind die Farben etwas nach Blau verschoben (65).

Cl
O
OCH_3
CH_3O

25. Wasser allein isomerisiert nicht zur Pseudobase. Diese wird durch Natriumacetat als Öl abgeschieden. Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen fluorescieren stark (60).

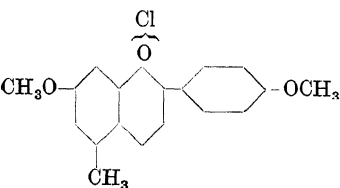
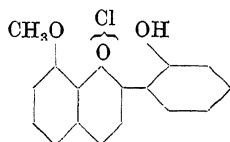
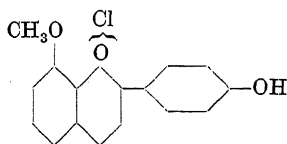
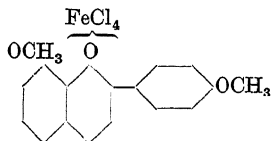
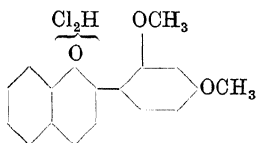
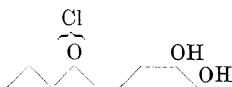
Cl
HO O
HO

26. Die aus wäßriger Lösung mit Natriumacetat niedergeschlagene Base löst sich in KOH tiefviolettbraun (2).

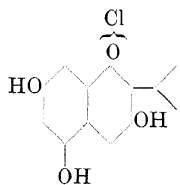
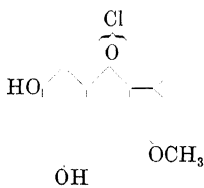
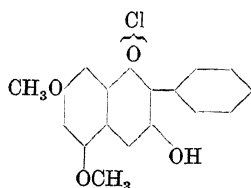
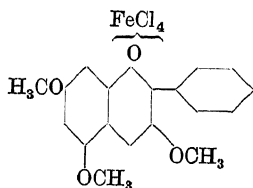
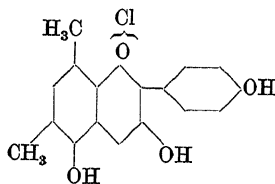
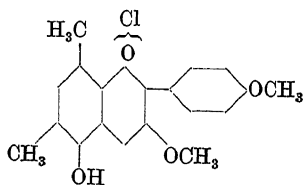
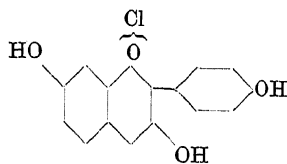
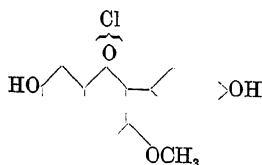
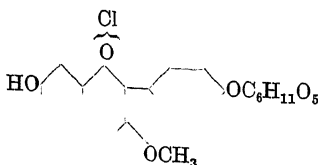
Cl
O
H
$—OCH_3$

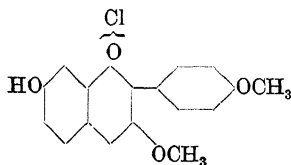
27. Die wäßrige Lösung fluoresciert schwach. Natriumacetat fällt aus saurer Lösung einen purpurroten Niederschlag. Isomerisierung zur farblosen Pseudobase wurde nicht beobachtet (57).

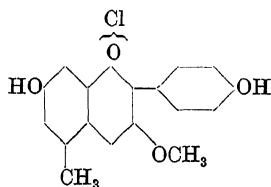
Cl
O
HO—
OCH_3
CH_3

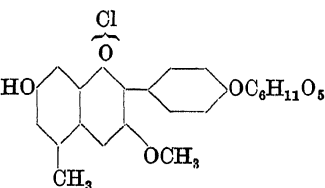
28. Starke Fluorescenz in Schwefelsäure und in Methylalkohol, geringe in Wasser oder Essigsäure (14).

29. Sehr intensive apfelgrüne Fluorescenz in allen Lösungsmitteln (14).

30. Fügt man Wasser zum festen Chlorid oder zur Lösung in Alkohol, so erhält man die farblose Pseudobase, die sich in verdünnter Säure schwer löst. Aus der sauren wäßrigen Lösung fällt Natriumacetat die violette Farbbase (61).

31. In Wasser gelbe Lösungen mit schwacher grüner Fluorescenz. Die Farbbase, die mit Soda gefällt werden kann, löst sich in Benzol mit roter, in Aceton oder Nitrobenzol mit flaschengrüner Farbe (61).

32. Beim Behandeln mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat erhält man die farblose ätherlösliche Pseudobase (60).

33. Natriumacetat fällt aus wäßriger Lösung einen gelben Niederschlag (48).

34. Die Lösung in wäßriger Soda ist violett und 15 Minuten stabil. Mit NaOH wird sie nicht blau. Die Eisenchloridreaktion in Alkohol ist intensiv purpurviolett (65).

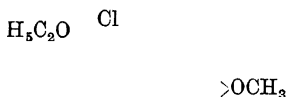
Galanginidin

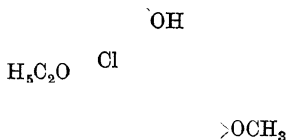
35. Die alkoholische Lösung ist orangerot, mit 0,5 % HCl scharlachfarbig, nicht blaustichig. Amylalkohol extrahiert die saure Lösung rot, schlägt mit Natriumacetat nach Violett um und gibt den Farbstoff nicht an wäßrige Soda ab. Ätzalkalien lösen hellgelb (42, 54, 97).

36. Wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen erhält man eine orange gefärbte Lösung, die viel Pseudobase enthält. In HCl wenig löslich, beim Verdünnen entfärbt. Natriumacetat fällt die mauve gefärbte Farbbase, die sich beim Verdünnen farblos löst. Soda entfärbt den Amylalkoholextrakt fast vollständig (42).

37. Die Lösung in Methylalkohol ist rotorange. Sie schlägt mit Natriumacetat nach Violett um und verblaßt mit mehr Natriumacetat oder Soda rasch (36).

38. In Alkohol erhält man beim Erwärmen eine orange gefärbte Lösung, die mit HCl rötlichviolett wird. Natriumacetat oder Soda entfärben (51).

39. Die alkoholischen Lösungen fluorescieren nicht und geben mit viel Wasser verdünnt beinahe farblose Lösungen der Pseudobase. Die Lösungsfarbe in wäßriger Soda ist rötlichviolett, in wäßrig-alkoholischer Soda bläulichviolett (68).

40. Keine Angaben (68).

41. Die gelbe Lösung in Alkohol zeigt grüne Fluorescenz. Die gelbrote Lösung in verdünnter HCl wird von Amylalkohol extrahiert, Natriumacetat färbt den Amylalkohol unstabil rot, Soda färbt ihn fein blau, die wäßrige Schicht rot. In destilliertem Wasser ist die Lösungsfarbe rotorange, beim Erwärmen entfärbt. Natriumacetat gibt ein unstabiles Rot, Soda ein stabiles Purpurrot. Brunnenwasser löst purpurrot, eine Spur Essigsäure entfärbt langsam (51).

42. Natriumacetat fällt in der wäßrigen Lösung die schwarzviolette Farbbase. Die Lösung in Soda ist bläulichcarminrot und wird in wenigen Minuten bräunlichrot und dann gelb. NaOH in Wasser oder Alkohol über Blau sofort nach Gelb. Die gelbe Lösung des Chlorids in Alkohol zeigt grüne Fluorescenz und wird durch Soda bläulichviolett, in dünnen Schichten reinblau (64).

43. Die Lösung in Wasser ist orange und wird rasch farblos. Natriumacetat in Wasser gibt eine hellbläulichcarminrote Lösung, die mit Soda oder Alkali gelb wird. Amylalkohol extrahiert teilweise; beim Schütteln mit wäßriger Soda wird die Wasserschicht rot, die alkalische rötlichviolett. Die Lösung in Alkohol ist eosinfarben und zeigt grüne Fluorescenz (64).

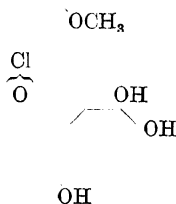
Cl O HO OCH_3 OCH_3

44. Natriumacetat fällt aus saurer Lösung die rotviolette Farbbase. Brunnenwasser löst intensiv blaurot. Bei genügender Verdünnung entfärbt 1 Tropfen Essigsäure sofort. Destilliertes Wasser löst gelb, HCl vertieft die Farbe, Brunnenwasser entfärbt. NaOH gibt gelbe Lösungen (50).

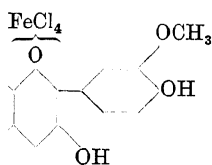
Cl O HO OH OCH_3 CH_3

45. Saure wäßrige Lösungen sind orange bis rot. Hinzufügen von Soda gibt bläulichcarminrote Farben. Alkali schlägt über Blau nach Gelb um. Natriumacetat fällt die Farbbase. Die Bildung der Pseudobase wurde beobachtet. Saure alkoholische Lösungen fluorescieren gelbgrün und werden mit $Ca(OH)_2$ reinblau (64).

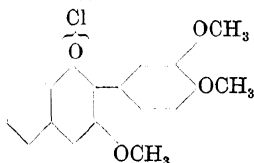
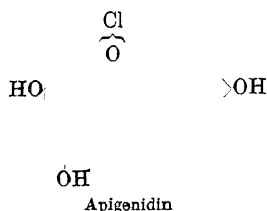
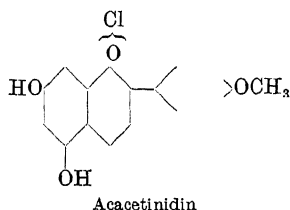
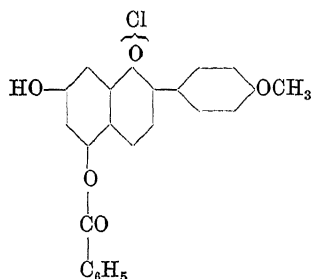
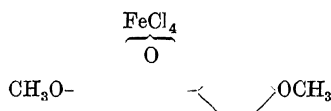
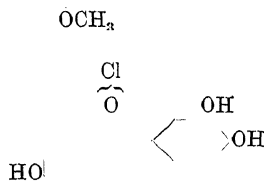
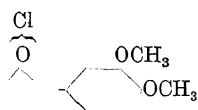
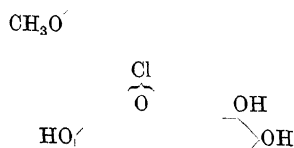
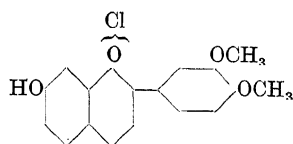
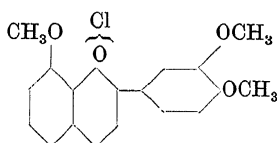
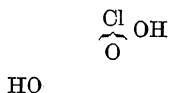
Cl O HO $OC_6H_{11}O_5$ OCH_3 CH_3

46. Amylalkohol extrahiert nur wenig. Mit Soda schlägt die wäßrige Schicht von Orangerot nach Rötlichviolett um. Wäßrige Lösungen in Soda oder Natriumacetat sind intensiv carminrot und in Gegenwart von Alkali instabil. Die Lösung in Alkohol ist rosa und zeigt grüne Fluorescenz. Sie wird mit $Ca(OH)_2$ rötlichviolett, beim Stehen blaßbläulichgrün (64).

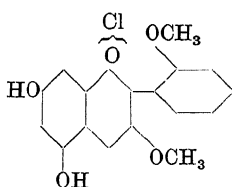
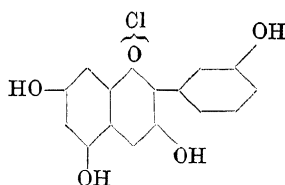
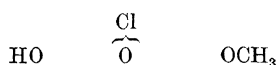
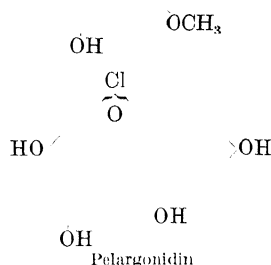
H_5C_2O Cl OCH_3 OH

47. Die Lösung in verdünnter HCl ist citronengelb, kaltes Wasser hydrolysiert nicht, aber beim Erwärmen tritt rasch Entfärbung ein. Amylalkohol extrahiert, Natriumacetat entfärbt sofort (59).

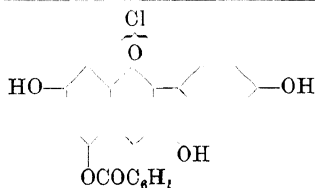
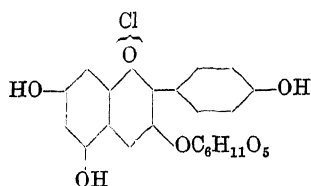
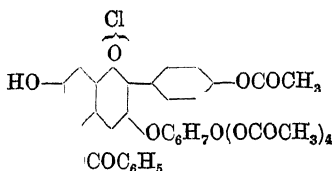
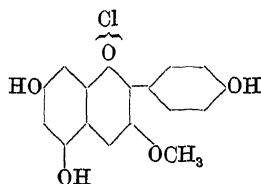
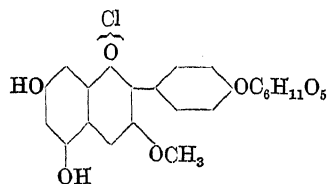
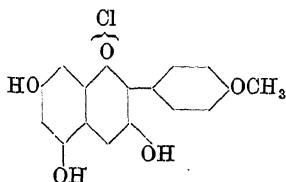
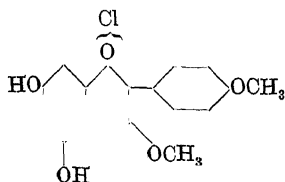
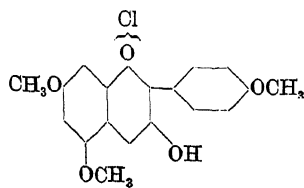
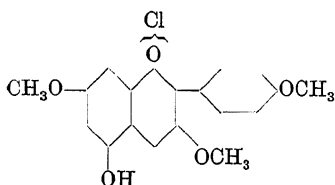
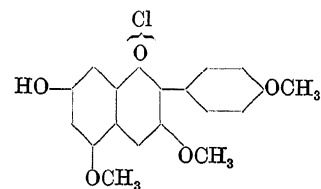
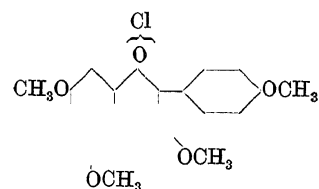
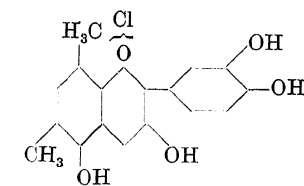
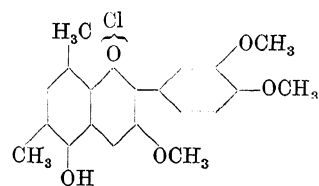
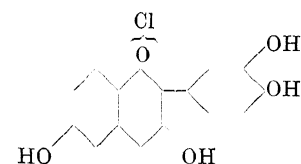
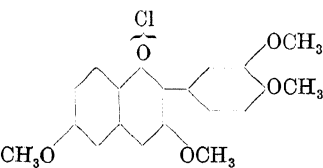
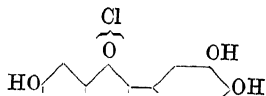
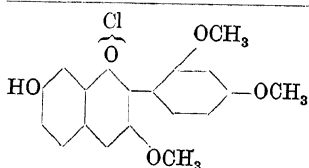
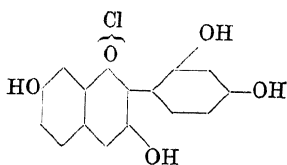
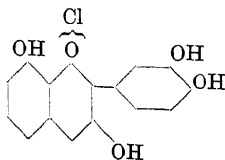
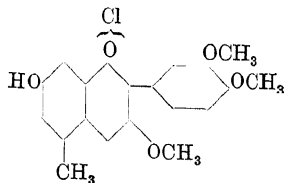
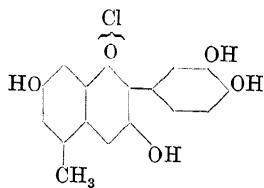
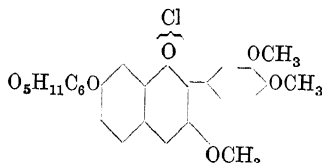
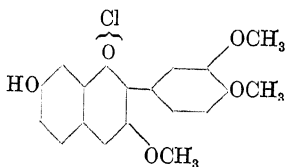
H_5C_2O Cl OCH_3 OCH_3

48. Durch Wasser entfärbt (59).

Cl O OH OH OH

49. Soda gibt purpurrote Färbungen, die besonders in wäßriger Lösung rasch verblassen. Natronlauge gibt fast momentan gelbe Lösungen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung purpurviolett (65).

$FeCl_4$ O OCH_3 OH OH

50. Brunnenwasser in großem Überschuß gibt eine violette Lösung, aus der sich die Farbbase abscheidet. Mit Soda Umschlag nach Gelb. Die orangerote saure Lösung wird mit Natriumacetat violett und dann rasch entfärbt. Die Lösung in Alkohol ist rosa und verblaßt beim Stehen. Soda färbt sie dunkelviolett (50).

Cl O OCH_3 OCH_3 OCH_3

51. Keine Angaben (51).

52. Natriumacetat fällt die bräunlichrote Farbbase. Soda oder Ammoniak lösen blaucarminrot. Die farblose Pseudobase wurde nicht beobachtet. Die orangerote Lösung in Alkohol zeigt bei großer Verdünnung schwach grüne Fluorescenz. Sie wird mit Eisenchlorid intensiv gelblichbraun. Amylalkohol extrahiert, aber die Wasserschicht bleibt kanariengelb (54, 56).

53. Die Lösung in verdünnter HCl ist orange gefärbt und wird mit Wasser rot. Natriumacetat fällt die purpurschwarze Farbbase. Die farblose Pseudobase wurde nicht beobachtet (56, 57).

54. Die orangerote Lösung in Alkohol zeigt starke grüne Fluorescenz (56).

55. In Wasser löslich mit orangegelber Farbe.

56. Soda färbt die wäßrige Lösung stabil purpurblau. In NaOH ist die Farbe ähnlich, wird aber allmählich grün und verblaßt. Die rote alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid purpurrötlichviolett (65).

57. Keine Angaben (65).

58. Soda färbt rötlichblau, NaOH grünlichblau. In Wasser sind die Farben röter als in Alkohol. Die orangerote Lösung in Alkohol wird beim Verdünnen rosa. Eisenchlorid färbt sie bläulichviolett (65).

59. Keine Angaben (65).

60. Keine Angaben (65).

Datiscetinidin

61. Die rote Lösung in Alkohol wird mit wenig Soda oder NaOH violett, mit mehr blauer und intensiver. In Wasser sind die Farben röter. Die Farb- und Pseudobase wurden beobachtet. Ansäuren regeneriert die rote Farbe nicht (55).

62. Keine Angaben (55).

63. Alkalische wäßrige Lösungen sind rötlichviolett. Eine Spur Soda färbt die alkoholische Lösung violett. Überschuß von Soda oder NaOH gibt ein dichroitisch rötliches Blau. Leichte Isomerisierung zur Pseudobase (55).

64. Die Lösung in Alkohol ist kirschrot und wird durch Wasser rasch entfärbt (55).

Pelargonidin

65. Die rote Lösung in Wasser wird beim Erwärmen entfärbt. Der saure Amylalkoholextrakt ist rot, schlägt mit Natriumacetat nach Violett um, wobei die Farbe im Alkohol bleibt. Mit Soda geschüttelt, geht der Farbstoff reinblau in die wäßrige Schicht. Bleiacetat erzeugt in alkoholischer Lösung einen blauen Niederschlag (42, 51, 55, 100, 101).

66. Die Lösung in Alkohol ist violett. Die Pseudobase wird in sehr verdünnter alkoholischer Lösung oder bei Zusatz von Wasser erhalten. Die saure alkoholische Lösung gleicht einer wäßrigen Lösung von Eosin sowohl in Farbe wie in Fluorescenz. Wäßrige Soda löst das Salz mit hellvioletter Farbe, in Alkohol von 50 % an ist die Farbe reinblau (72).

67. Die rote, alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz. Mit wäßriger Soda erhält man eine rötlichviolette bis violettrote Lösung, ebenso mit Natronlauge. In Alkohol ist die Farbe etwas blauer (69).

Die orangerote Lösung in Alkohol zeigt grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung gibt mit Natronlauge oder mit konzentrierter wäßriger Sodalösung eine purpurviolette Färbung, aber nur eine gelblichrote Färbung mit verdünnter Soda (69).

69. Die orangerote, wäßrige Lösung wird mit Soda stabil und intensiv rötlichviolett, in dünnen Schichten bläulich. Die carminrote Lösung in Alkohol fluoresciert nicht. Bildung der Pseudobase wurde beobachtet (67).

70. Die wäßrige Lösung ist orangerot. Soda gibt ein dunkles Weinrot, welches schmutzigbraun wird. Natriumacetat gibt ein stabileres dunkles Rot. Die alkoholische Lösung ist tiefrot und fluoresciert nicht. Amylalkohol extrahiert teilweise (67).

71. Konzentrierte Lösungen in Wasser sind carmin, verdünnte bräunlichorange gefärbt. Soda färbt in Wasser oder Alkohol charakteristisch dichroitisch rot in dicken Schichten, bläulichpurpurn in dünnen. Unter gleichen Beleuchtungsbedingungen erscheint die Lösung grün und violett (67).

72. Die orange gefärbte Lösung in verdünnter HCl gibt mit Natriumacetat einen bräunlichvioletten Niederschlag, der bald farblos in Lösung geht. Amylalkohol extrahiert die saure Lösung kirschrot, Soda färbt die wäßrige Schicht gelb, die alkoholische rotbraun (42, 51, 55).

73. Aus saurer wäßriger Lösung fällt KOH die weinrote Farbbase. Die orangerote saure Lösung in Methylalkohol fluoresciert schwach. Sie wird mit Natriumacetat oder wenig Soda violett, mit mehr Soda oder NaOH grüngelb (36).

74. Im Überschuß von KOH bleibt der Farbstoff gelöst. Die orangerote Lösung in Methylalkohol fluoresciert nicht. Sie wird mit Natriumacetat oder wenig Soda violett, mit mehr Soda oder NaOH grüngelb (36).

75. Destilliertes Wasser löst rosa unter rascher Entfärbung. Die orangerote alkoholische Lösung wird mit Brunnenwasser violett, beim Stehen bildet sich ein violetter Niederschlag. Amylalkohol extrahiert rot, mit Natriumacetat Umschlag nach violett (36, 51).

76. In Brunnenwasser orangerote Lösung, die blaßviolett und rasch farblos wird. Die rosa gefärbte Lösung in destilliertem Wasser wird durch einige Tropfen Brunnenwasser entfärbt. Die Lösung in Alkohol ist orangerot. Brunnenwasser, Natriumacetat und Soda entfärben (51).

77. In heißer verdünnter Salzsäure erhält man eine tiefrote Lösung. Wäßrige Soda löst bläulichviolett. In alkoholischer Lösung ist die Sodareaktion ebenfalls violett, bei Zusatz von Natronlauge tritt aber Umschlag nach Blau ein. Die Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung ist intensiv violett (68).

78. Die Lösung in warmer verdünnter Salzsäure ist tiefcarminrot gefärbt. Mit Natriumacetat fällt die bläulichviolette Farbbase aus, die sich in Benzol löst (68, 71).

79. Die eosinrote Lösung in Alkohol wird mit Soda permanganatrot, mit NaOH unstabil reinblau und mit Eisenchlorid violettblau (65).

80. Keine Angaben (65).

81. Die saure wäßrige Lösung ist orangerot, sie wird mit Soda permanganatrot. Die Lösung in Alkohol ist bläulichrot, Soda färbt dichroitisch, rot in dicken, blau in dünnen Schichten mit starker roter Fluorescenz (56).

82. Ein Überschuß von Brunnenwasser gibt eine hellpurpurrote Lösung, die über Rosa rasch verblaßt. Natriumacetat fällt die bläulichrote Farbbase. Die Lösung in Alkohol ist orangerot. Die Pseudobase wird leicht gebildet (50).

Fisetinidin

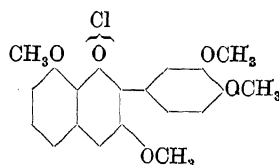
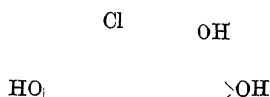
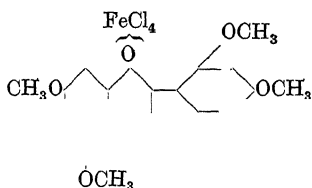
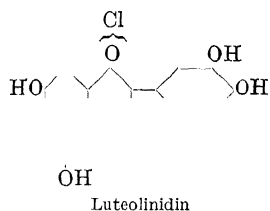
83. Die Lösung in Alkohol ist scharlachrot, sie wird mit Wasser farblos. Bleiacetat fällt aus alkoholischer Lösung einen blauen Niederschlag. Eisenchlorid gibt in Wasser eine violette, in Alkohol eine blaue Färbung (54).

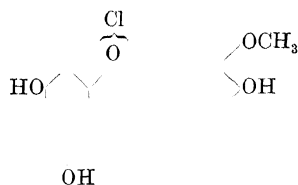
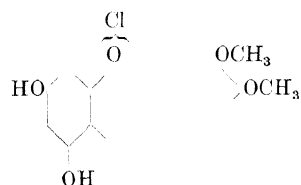
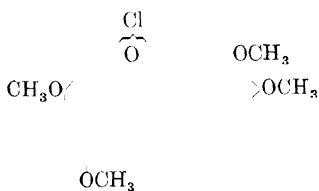
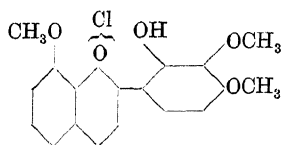
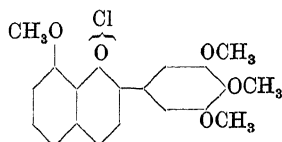
84. Die Lösung in kaltem Wasser ist rotorange und wird beim Erwärmen farblos. Natriumacetat fällt in konzentrierter Lösung die violette Farbbase, in verdünnter tritt über Violett Entfärbung ein. Die Lösung in Alkohol ist intensiv rötlichviolett (50, 52).

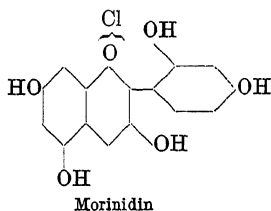
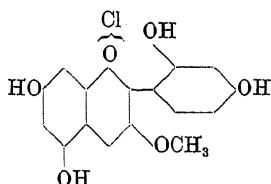
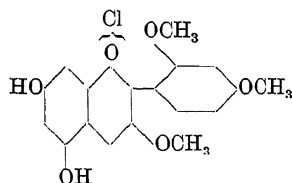
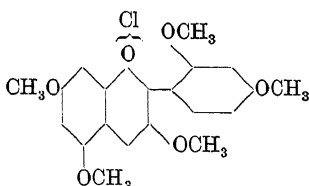
85. In konzentrierter HCl carmin, in verdünnter orange gefärbte Lösungen (66).

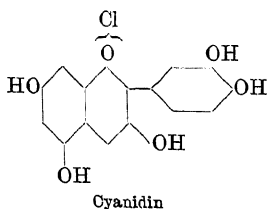
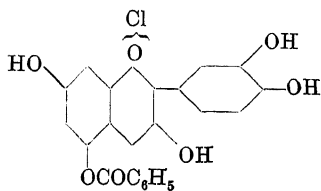
Die Lösung in Alkohol ist bläulichrosa gefärbt. In Wasser und Alkohol tritt mit Soda oder NaOH Umschlag nach Blau ein. Eisenchlorid färbt in Wasser violett, in Alkohol blau (65).

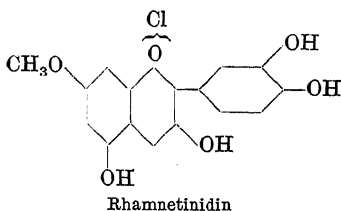
87. Natriumacetat entfärbt die wäßrige Lösung völlig. Die Lösung in Alkohol ist rhodaminrosa gefärbt (65).

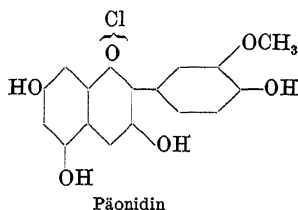
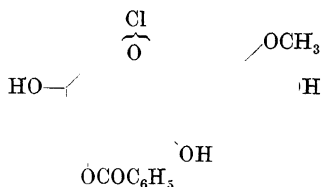
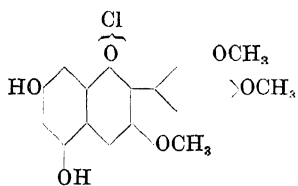
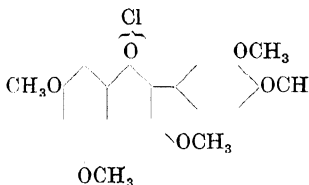
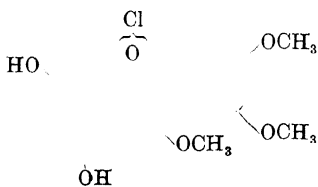
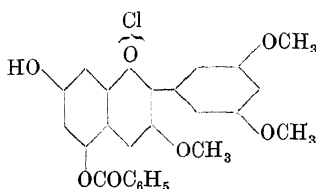
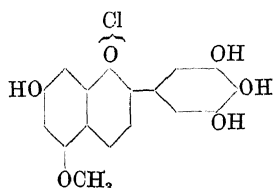
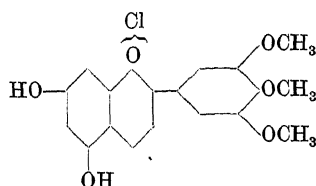
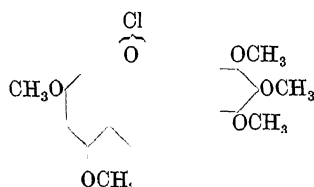
88. Die alkoholische Lösung ist orangerot. Soda oder NaOH geben unstabile purpurrote Färbungen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung purpurrötlichviolett (65).

89. Keine Angaben (65).

90. Die alkoholische Lösung ist gelb und zeigt grüne Fluorescenz. Die Farbbase ist tiefrot, ihre alkalische Lösung rötlichviolett. Die Pseudobase wurde nicht beobachtet (54).

91. Soda oder Natriumacetat entfärben. Der orange gefärbte saure Amylalkoholextrakt zeigt grüne Fluorescenz (54).

92. Die wäßrige Lösung wird mit Natriumacetat magentablau, mit Soda bläulichviolett und mit NaOH reinblau gefärbt. Eisenchlorid färbt in Wasser rötlichviolett, in Alkohol violettblau. Die Pseudobase wurde nicht beobachtet (54).

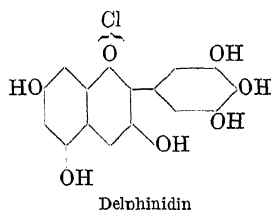
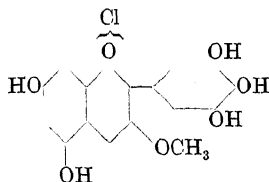
Luteolinidin

93. Wäßrige Soda gibt eine bordeaux- bis purpurrote Lösung (56).

94. Wäßrige Soda gibt eine intensiv blutrote Lösung (56).

95. Charakterisiert durch den leichten Übergang vom Chalkon zum Pyryliumsalz, durch schwache organische Säuren (57).

96. In kaltem Wasser ohne Hydrolyse leicht löslich (60).

97. Keine Angaben (60).

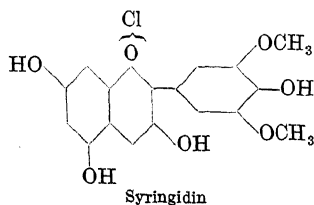
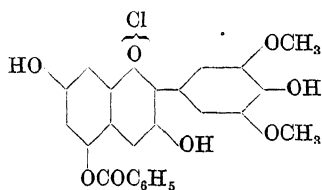
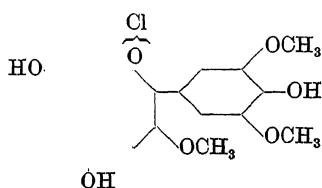
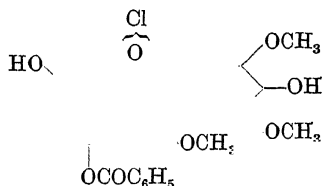
Morinidin

98. Die Lösung in wäßriger Soda ist enzianblau und dichroitisch. Die Lösung in Alkohol ist blaustichigrot und wird mit Soda blauviolett. Der Amylalkoholextrakt wird mit Natriumacetat permanganatfarbig. Keine Eisenchloridreaktion (54, 97).

99. In wäßriger Lösung langsam entfärbt. Soda färbt die saure wäßrige Lösung violettrot, NaOH violett. Die Lösung in Alkohol ist rot, blauer als in Wasser (10).

100. Die wäßrige Lösung ist orangerot und wird beim Verdünnen erst carminrot, dann farblos. Die Farbbase ist ein dunkelcarminroter Niederschlag. Ammoniak löst blutrot (55).

101. Durch Wasser hydrolysiert unter Abscheidung farbloser Flocken. In Alkohol ist die Lösungsfarbe gelbstichigrot, violett tingierend und beständig. Die Pseudobase gibt mit NaOH beständige gelbe Lösungen (54, 97).

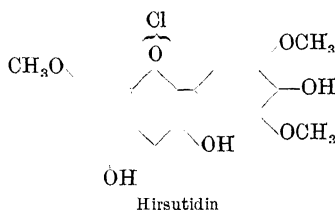
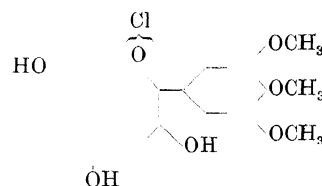
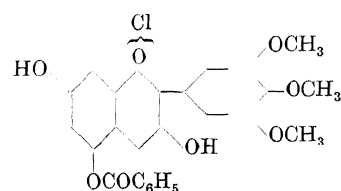
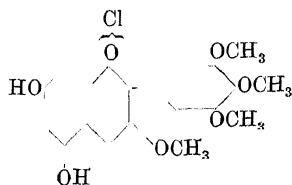
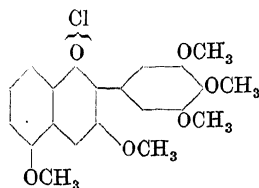
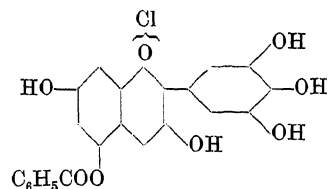
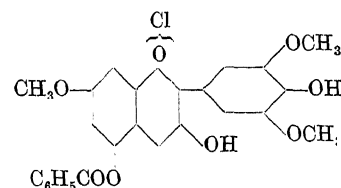
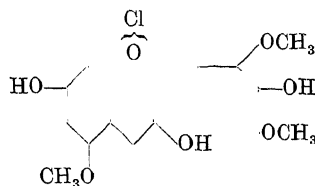
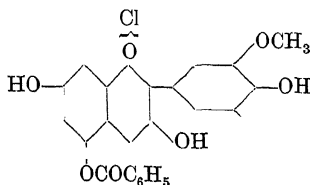
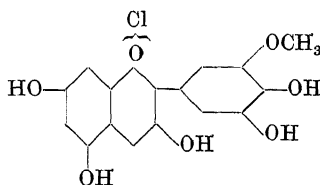
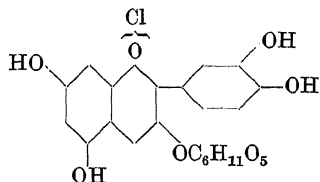
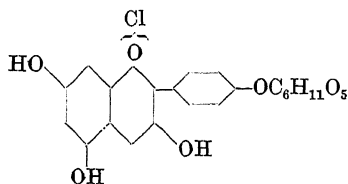
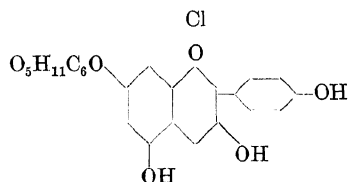
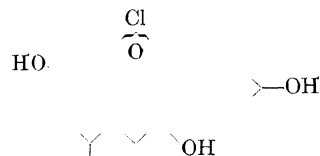
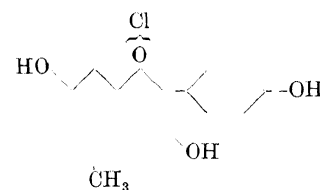
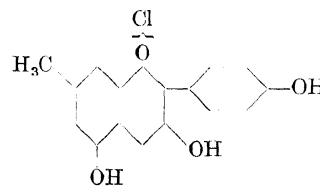
Cyanidin

102. Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Wasser entfärbt diese. Die alkoholische Lösung ist violettrot. Sie wird mit Natriumacetat violettblau, mit Soda reinblau. Bleiacetat gibt einen blauen Niederschlag. Der saure Amylalkoholextrakt ist violettrot und wird mit Wasser violett. Soda extrahiert den Farbstoff reinblau in die wäßrige Schicht. Eisenchloridreaktion in Alkohol beständig reinblau, in 30 % Alkohol violett. Die Pseudobase gibt mit NaOH eine stabile gelbe Lösung (52, 55, 101).

103. Die Lösung in Alkohol ist bläulichrot und wird beim Verdünnen permanganatrot. Beim Hinzufügen von Wasser wird eine rosa gefärbte Lösung erhalten, die beim Erwärmen rasch farblos wird (70).

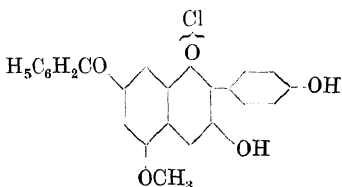
Rhamnetinidin

104. Die Lösung in heißer wäßriger Salzsäure ist bräunlichrot, in Alkohol bläulichrot. Beim Hinzufügen von wäßriger Soda zum festen Salz erhält man eine blaue Lösung. Bei Zusatz von Natronlauge oder Soda zur alkoholischen Lösung schlägt die Farbe nach Blau um. Die Eisenchloridreaktion ist blau in alkoholischer, violett in wäßriger Lösung (68).

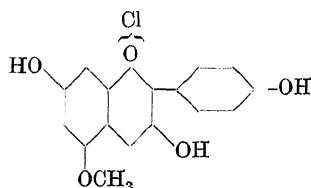
Päonidin

105. Die Lösung in Alkohol ist violettstichigrot und wird mit Soda violett, dann blau. Keine Eisenchloridreaktion (46).

106. Lösungen in Äthyl- oder Methylalkohol sind carminrot und werden beim Verdünnen violett, bei großer Verdünnung und Erwärmen farblos. Mineralsäure regeneriert die rote Farbe. Die Lösung in wäßriger Soda ist blau. Natriumacetat verändert die Farbe der alkoholischen Lösung nach Violett (45).

107. In Wasser gelblichrosa gelöst, beim Verdünnen entfärbt. Natriumacetat fällt die violette Farbbase, die rasch farblos in Lösung geht. Amylalkohol extrahiert kirschrot, mit Soda wird die wäßrige Schicht gelb, die alkoholische bläulichpurpurbraun (55).

108. In Wasser rasch isomerisiert. Die alkoholische Lösung ist rötlichviolett. Sie wird durch Wasser entfärbt, durch Soda violett (52, 101).

109. Das Salz löst sich in wäßriger Soda mit grünstichig gelblichbrauner Farbe. In heißer 0,5 proz. Salzsäure erhält man eine orangerote Lösung. Daraus fällt Natriumacetat die dunkel-bräunlichviolette Farbbase. Die blaßrot gefärbte Lösung in Alkohol wird durch Zusatz von Wasser entfärbt. Mineralsäure regeneriert die Farbe des Oxoniumsalzes (72).

110. Keine Angabe (72).

111. Die wäßrige Lösung wird mit Soda tiefviolett, mit NaOH blau. Die Lösung in Alkohol ist rot und wird mit Eisenchlorid blau (10).

112. Die Lösungsfarbe in kaltem Wasser ist gelb, in heißem Wasser tiefbräunlichrot. Die dichroitische Lösung in wäßriger Soda erscheint rötlichviolett, diejenige in wäßriger Natronlauge ebenfalls rötlichviolett, verändert sich aber allmählich über Rot und Orange nach Gelb. Natriumacetat gibt der Lösung in Methylalkohol eine rötlichviolette Färbung (3).

113. Die wäßrige Lösung ist bräunlichrot. Soda fällt die mauve gefärbte Farbbase. Die Salze mit schwachen Säuren sind stabil (10).

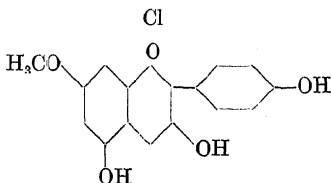
Delphinidin

114. Wasser löst kalt nicht, sondern verfärbt das feste Chlorid nach Violett. Beim Erwärmen farblos. Soda gibt violette, im Überschuß blaue Lösungen, die unbeständig sind. Amylalkohol extrahiert blaustichig violett, mit Salzsäure schlägt die Farbe nach Violettrot um. Bleiacetat fällt die indigoblaue Farbbase. Die Eisenchloridreaktion in Alkohol ist beständig blau, in Wasser unstabil blauviolett (52, 55, 4).

115. Die Lösung in wäßriger Soda ist bläulichviolett, in NaOH reinblau. Die alkoholische Lösung ist bläulichcarminrot. Die Pseudobase und die tiefviolette Farbbase wurden beobachtet. Eisenchloridreaktion in Alkohol reinblau (10).

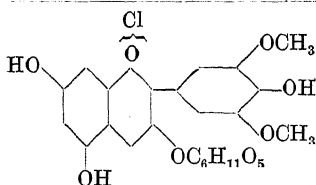
Syringidin

116. Die Lösungsfarbe in wäßriger Salzsäure ist blaustichigrot, in Alkohol violettrot. Reaktion mit Soda: violett. Keine Eisenchloridreaktion. In Amylalkohol erhält man eine violettrote Lösung, die mit Natriumacetat violett wird. FEHLINGsche Lösung wird reduziert (3).

117. In Methyl- oder Äthylalkohol violettrote Lösungen, die bei längerem Stehen oder Erwärmen farblos werden. In warmem Wasser bildet sich die farblose Lösung der Pseudobase. Die Lösung in 4proz. Salzsäure ist beständig, schwach bläulichrot, in wäßriger Soda tiefblau und wird beim Verdünnen grüner. In alkoholischer Lösung gibt schon Natriumacetat eine reinblaue Farbe. Die Eisenchloridreaktion ist negativ, und die violettrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz (3).

118. In kaltem Wasser blutrote Lösung, die bei genügender Verdünnung beim Stehen farblos wird. Auch die violettrote Lösung in Alkohol isomerisiert sich leicht. Die Lösungen in wäßriger Soda oder Natronlauge sind purpurrötlichblau und verändern sich nur wenig bei Zusatz von Alkohol. Bei Zusatz von Natriumacetat färben sich die Lösungen violett, in Methylalkohol blauer als in Wasser (3).

119. Das Salz löst sich leicht in heißem Wasser mit roter Farbe, die rasch verblaßt, Salzsäure regeneriert. Das pulverisierte Salz wird durch mäßig konzentrierte wäßrige Soda blau gefärbt, aber nicht aufgelöst. Bei Zusatz von Methylalkohol erhält man eine blaue Lösung (3).

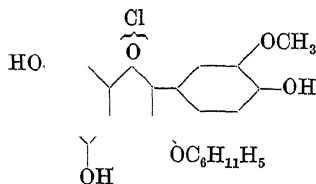
Hirsutidin

120. Die Lösungsfarbe in Methylalkohol ist rot. Sie schlägt mit Natriumacetat nach Reinviolett um. Wenig Soda gibt eine blaugrüne, wenig Natronlauge eine grüne Färbung (33, 4).

121. In Alkohol oder verdünnter Salzsäure erhält man bläulichrote Lösungen. Diejenige in wäßriger Soda ist dichroitisch, carmin in dicken, bläulichviolett in dünnen Schichten (3).

122. Die violettstichigcarmin gefärbte alkoholische Lösung wird beim Verdünnen farblos. Salzsäure regeneriert (3).

123. Die Lösung in Alkohol ist bläulichkirschrot und wird durch Wasser entfärbt. In wäßriger Soda erhält man eine grünlichbraune Lösung (55).

124. Die dunkelrote wäßrige Lösung verblaßt rasch. Die Lösung in Alkohol ist rötlichviolett (52).

125. In Alkohol leicht mit violettroter Farbe löslich. Die violette Nuance nimmt mit zunehmendem Alkoholzusatz zu. Sehr verdünnte CH_3OH-Lösung ist rein blau. Setzt man zur violettroten CH_3OH-Lösung das gleiche Volumen Wasser, verblaßt die Farbe in Blaßblau; die rote Farbe wird bei Zusatz von Säure zurückgebildet. Bei Zusatz eines Tropfens wäßriger Na_2CO_3 zu einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung des Salzes entsteht blaßblaue Färbung. Bei Verdünnung mit Wasser wird die Lösung grün und dann schnell gelb. 1 Tropfen 5proz. wäßriger KOH zur alkoholischen Lösung gibt blaugrüne Farbe, die langsam in Grün übergeht (4).

126. Die violettrote alkoholische Lösung wird durch Verdünnung entfärbt, die Farbe erscheint wieder auf Säurezusatz. Frisch bereitete Lösung in CH_3OH gibt mit festem Natriumacetat blaßblaue Färbung, die bald verschwindet. Unter gleichen Bedingungen gibt 5proz. NaOH bläulichgrüne Lösung, die schnell blaßgrün, schließlich gelb wird (4).

127. In Na_2CO_3 reinblau löslich. In Methylalkohol auf Zusatz von Natriumacetat ebenso (4).

128. Unlöslich in H_2O und Aceton, wenig löslich in verdünnter Salzsäure. Gibt crimsonrote alkoholische Lösung, die auf Zusatz von Eisenchlorid blau wird. Die Farbe in Alkali ähnelt der von O-Benzoylcyanidin und O-Benzoyldelphinidinchlorid (4).

129. Ist in den Farbenreaktionen dem Cyanidinchlorid sehr ähnlich. Die alkoholische, saure Lösung ist etwas blauer, und die Farbbase fällt auf Zusatz von Wasser nicht aus (Unterscheidung von Cyanidin) (4).

130. Chrysanthemin-chlorid ist der Farbstoff von Chrysanthemum indicum und in Asterin enthalten. Die Farbenreaktion mit Natriumcarbonat ist violett, mit Natriumhydroxyd blau und mit Eisenchlorid blau (44).

131. Alkoholische Lösungen sind nicht fluorescierend und tiefrot. Bei Zusatz von Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd zu wäßrigen oder alkoholischen Lösungen entsteht eine rötlichviolette Farbe, welche beim Verdünnen bläulichviolett wird (37).

132. Alkoholische Lösungen sind nicht fluorescierend und tiefrot. Wäßriges Natriumcarbonat gibt tiefrosa Farbe, alkoholische Natronlauge ein Violettrot (37).

133. *Pelargonenin-chlorid.* Die orangeroten alkoholischen Lösungen dieses Farbstoffes sind stark fluorescierend. Wäßrige Natriumcarbonatlösung ruft violettblaue und alkoholische Lösung rein blaue Färbung hervor. Ebenso entsteht beim Zusatz von Aceton eine rein blaue Farbe (37).

134. Die alkoholische Lösung zeigt Fluorescenz wie diejenige des Pelargonenins. Der Farbstoff gibt mit Natriumcarbonat eine blauviolette Lösung, welche in dünnen Schichten bläulich erscheint. Die gleiche Farbe entsteht bei Zugabe von Natriumhydroxyd, doch verblaßt sie in ungefähr 2 Minuten. In alkoholischer Lösung wird bei Zusatz von Natriumcarbonat eine bläuliche Purpurfärbung erhalten (37).

135. Die alkoholische Lösung ist nicht fluorescierend und nimmt bei Zusatz von Natriumcarbonat blauviolette Färbung an. Mit wäßrigem Natriumcarbonat gibt das Salz violette Farbe, ebenso mit Natriumhydroxyd, doch verblaßt das Violett beinahe augenblicklich (37).

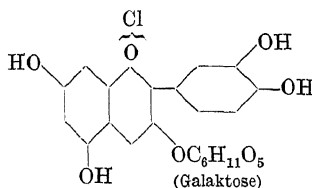
Cl O $H_5C_6H_2CO$ OH OH OCH_3

136. Die alkoholische Lösung, welche grünlichgelbe Fluorescenz zeigt, wird beim Zusatz von wäßrigem Natriumcarbonat rotviolett; die Farbe ist beständig. Die gleiche Farbe wird mit Natriumhydroxyd erreicht, aber sie verblaßt in 1 Minute (37).

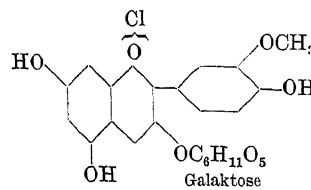
Cl O HO OH OH OCH_3

137. Eine alkoholische Lösung zeigt grünlichgelbe Fluorescenz. Das Salz gibt mit wäßrigem Natriumcarbonat eine blauviolette beständige Lösung. Durch Zusatz von Natronlauge wird keine Veränderung der Farbe hervorgerufen, doch geht dieselbe rasch in ein schmutziges Gelb über (37).

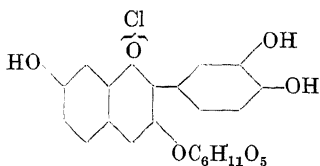
Cl O H_3CO OH OH OH

138. Die nichtfluorescierende alkoholische Lösung gibt mit Natriumcarbonat ein Bläulichviolett. Wäßrige Natriumcarbonatlösung ruft violette Färbung hervor, die in dünnen Schichten bläulichviolett ist. Dieselbe durch Natronlauge erzeugte Färbung blaßt rasch aus (37).

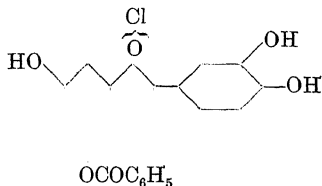
Cl O HO OCH_3 OH OCH_3 $OC_6H_{11}O_5$ OH

139. Oenin-chlorid (39). In 2 proz. wässeriger Salzsäure leicht, in 10 proz. wenig löslich. Die alkoholische Oeninlösung besitzt blaustichig rote Farbe. Soda verschiebt die Farbe der wässerigen Oeninlösung nach Blauviolett.

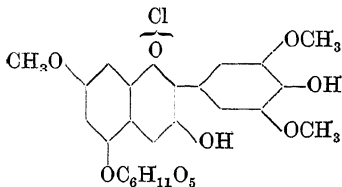
Cl O HO OCH_3 OH $OC_6H_{11}H_5$ OH

140. Oxycoccicyanin-chlorid ist der Farbstoff der amerikanischen „cranberries". Das Salz löst sich in wäßriger Natriumcarbonatlösung mit starkem Violett, welche Farbe gegenüber Natriumhydroxyd stabil ist; immerhin kann es vorkommen, daß sie verblaßt (13, 40).

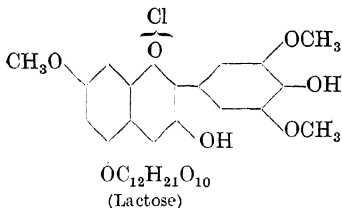
Cl O HO OH OH $OC_6H_{11}O_5$ (Galaktose) OH

141. Idaein-chlorid ist das Pigment der Preißelbeere (Vaccinium vitis idaea). Die konzentrierte Lösung in Wasser ist rötlichbraun, verblaßt dann infolge Bildung der Pseudobase, nimmt aber nach Zusatz von Säure die vorherige Farbe wieder an. Mit Natriumhydroxyd gibt eine Lösung des Chlorids eine klarblaue Tönung, welche rasch in Grün und dann in Gelb übergeht, dagegen erhält man mit Natriumcarbonat eine beständige violette Färbung. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht Blau, welches beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht (12).

Cl O HO OCH_3 OH $OC_6H_{11}O_5$ Galaktose OH

142. Die Lösung in Alkohol ist bläulichrot. Beim Zusatz von Natriumcarbonat entsteht eine beständige violette Färbung. Natriumhydroxyd erzeugt die gleiche Farbe, die aber rasch grün und hierauf gelb wird (12).

Cl
O
HO OH
OH
$OC_6H_{11}O_5$

143. *Fisetinin-chlorid* löst sich in wäßrigem Natriumcarbonat mit blauer Farbe. Dieselbe wird durch Natriumhydroxyd nicht verändert, aber bald zerstört (9).

Cl
O
HO OH
OH
$OCOC_6H_5$

144. Die scharlachrote alkoholische Lösung dieses Salzes gibt mit Eisenchlorid dunkelrote Farbe, die beim Zusatz von Wasser violett wird. Die Lösung in wäßrigem Natriumcarbonat ist rein blau, doch geht das Reinblau nach einigen Sekunden immer mehr in Violett über (38, 62).

Cl
O
CH_3O OCH_3
OH
OH OCH_3
$OC_6H_{11}O_5$

145. Das Salz löst sich in wäßrigem Natriumcarbonat zu einer reich gefärbten Flüssigkeit, die in dicken Schichten violett, in dünnen Schichten blau und permanganatfarben bei künstlichem Licht ist. Bei Zusatz von Natriumhydroxyd geht die Farbe über Grün in Gelb über. Mit wäßrigem Natriumacetat erhält man eine blauviolette Lösung, die nach Zusatz von Aceton blau wird (41).

Cl
O
CH_3O OCH_3
OH
OH OCH_3
$OC_{12}H_{21}O_{10}$
(Lactose)

146. Dieses Salz ist das zuerst dargestellte Anthocyanin-diglucosid. Die ziemlich beständige blauviolette Lösung in wäßrigem Natriumcarbonat (welche durch Natriumhydroxyd rasch gelblichgrün wird) hat bei gleichen äußeren Bedingungen einen blaueren Ton als 147 (41).

Literatur.

(*1*) Buck, J. S., u. J. M. Heilbron: Soc. **121**, 1203 (1922). — (*2*) Bülow u. Sicherer: B. **34**, 3889 (1902). — (*3*) Bradley u. R. Robinson: Soc. **1928**, 1541. — (*4*) Bradley, Robinson u. Schwarzenbach: Ebenda **1930**, 793.

(*5*) Crabtree u. Robinson: Soc. **113**, 859 (1918).

(*6*) Decker u. Fellenberg: A. **356**, 281 (1907). — (*7*) Dickinson, R., u. J. M. Heilbron: Soc. **127**, 15.

(*8*) Freudenberg, K.: Ann. der Chemie **444**, 135 (1925). — (*9*) Fonseka u. Robinson: Soc. **1931**, 2730.

(*10*) Gatewood u. Robinson: Soc. **1926**, 1959. — (*11*) Gomberg u. Cone: A. **370**, 142 (1909). — (*12*) Grove u. Robinson: Soc. **1931**, 2722. — (*13*) Biochem. Journ. **25**, 1706 (1931).

(*14*) Hirst, E. L.: Soc. **1927**, 2490.

(*15*) Karrer, P., u. G. de Meuron: Helv. **15**, 507 (1932). — (*16*) Karrer u. Pieper: Ebenda **13**, 1067 (1930). — (*17*) Karrer, P., u. Mitarbeiter: Ebenda **10**, 5 ff., 67 ff., 729 ff., 758 ff. (1927). — (*18*) Ebenda **10**, 729 ff. (1927). — (*19*) Ebenda **10**, 742 (1927). — (*20*) Ebenda **10**, 747 (1927). — (*21*) Ebenda **10**, 748 (1927). — (*22*) Ebenda **11**, 837 (1928). — (*23*) Ebenda **12**, 292 (1929). — (*24*) Karrer, P., u. R. Widmer: unveröffentlicht. — (*25*) Helv. **10**, 5 ff. (1926). — (*26*) Ebenda **10**, 8 (1926). — (*27*) Ebenda **10**, 9 (1927). — (*28*) Ebenda **10**, 20 (1927). — (*29*) Ebenda **10**, 28 (1927). — (*30*) Ebenda **10**, 67, 73 (1927). — (*31*) Ebenda **10**, 69 (1927). — (*32*) Ebenda **10**, 71 (1927). — (*33*) Ebenda **10**, 758 (1927). — (*34*) Ebenda **11**, 837 (1928). — (*35*) Ebenda **12**, 292 (1929). — (*36*) Karrer, P., Widmer, Helfenstein, Hürlimann, Nievergelt u. Monsarrat-Thoms: Ebenda **10**, 729 (1927).

(*37*) Leon, Robertson, Robinson u. Seshadri: Soc. **1931**, 2672. — (*38*) Leon u. Robinson: Ebenda **1931**, 2732. — (*39*) Levy, Posternak u. Robinson: Ebenda **1931**, 2701. — (*40*) Levy u. Robinson: Ebenda **1931**, 2715. — (*41*) Ebenda **1931**, 2738.

(42) MALKIN u. ROBINSON: Soc. **127**, 1190 (1925). — (43) MARQUART, CLAMOR: Die Farben der Blüten. Bonn 1835. — (44) MURAKAMI, ROBERTSON u. ROBINSON: Soc. **1931**, 2665. — (45) MURAKAMI u. R. ROBINSON: Ebenda **1928**, 1537.

(46) NOLAN, PRATT u. ROBINSON: Soc. **1926**, 1968. — (47) NOLAN u. CASEY: Proc. Roy. Irish Acad. **40**, 56 (1931).

(48) PERKIN, ROBINSON u. TURNER: Soc. **93**, 1085 (1908). — (49) PRATT u. ROBINSON: Ebenda **121**, 1577 (1921). — (50) Ebenda **123**, 745 (1923). — (51) Ebenda **125**, 188 (1924). — (52) Ebenda **127**, 166 (1925). — (53) Ebenda **127**, 166, 1182 (1925). — (54) Ebenda **127**, 1128 (1925). — (55) Ebenda **127**, 1182 (1925). — (56) PRATT, ROBINSON u. ROBERTSON: Ebenda **1927**, 1975. — (57) PRATT, ROBINSON u. WILLIAMS: Ebenda **125**, 199 (1924).

(58) RIDGWAY u. ROBINSON: Soc. **125**, 214 (1924). — (59) Ebenda **125**, 2240 (1924). — (60) ROBINSON, CRABTREE, DAS, LAWSON, LUNT, ROBERTS u. WILLIAMS: Ebenda **125**, 207 (1924). — (61) ROBINSON u. IRVINE: Ebenda **1927**, 2086. — (62) ROBINSON u. LEON: Anales soc. espanola Fis. Quim. **29**, 415 (1931). — (63) ROBINSON u. WILLSTÄTTER: B. **61**, 2503 (1928). — (64) ROBERTSON u. ROBINSON: Soc. **1926**, 1713. — (65) Ebenda **1926**, 1951. — (66) Ebenda **1927**, 242. — (67) Ebenda **1927**, 1720. — (68) Ebenda **1927**, 2196. — (69) Ebenda **1928**, 1460. — (70) Ebenda **1928**, 1526. — (71) ROBERTSON, A., R. ROBINSON u. STRUTHERS: Ebenda **1928**, 1455. — (72) ROBERTSON, A., R. ROBINSON u. SUGIURA: Ebenda **1928**, 1533.

(73) SCOTT-MONCRIEFF, R.: Biochem. Journ. **24**, 753 (1930). — (74) Ebenda **24**, 767 (1930). — (75) SVEND AAGE SCHOU: Helv. **10**, 907 (1927).

(76) WILLSTÄTTER u. BOLTON: A. **408**, 54 (1915). — (77) Ebenda **408**, 59 (1915). — (78) Ebenda **412**, 115ff. (1917). — (79) Ebenda **412**, 136, 149 (1917). — (80) WILLSTÄTTER u. BURDICK: A. **412**, 149 (1917). — (81) WILLSTÄTTER, R., u. A. E. EVEREST: Ebenda **401**, 189 (1913). — (82) Ebenda **401**, 226 (1913). — (83) Ebenda **401**, 227 (1913). — (84) WILLSTÄTTER u. MALLISON: Ebenda **408**, 40 (1915). — (85) Ebenda **408**, 15 (1915). — (86) WILLSTÄTTER u. MIEG: Ebenda **408**, 61 (1915). — (87) Ebenda **408**, 75 (1915). — (88) Ebenda **408**, 77 (1915). — (89) Ebenda **408**, 123 (1915). — (90) Ebenda **408**, 132 (1915). — (91) WILLSTÄTTER, R., u. Mitarbeiter: Abhandlungen. Ebenda **401**, 89 (1913). — (92) Ebenda **408**, 1ff. (1915). — (93) Ebenda **412**, 113ff. (1917). — (94) WILLSTÄTTER u. NOLAN: Ebenda **408**, 137 (1915). — (95) Ebenda **408**, 141 (1915). — (96) Sitzungsber. K. Akad. Wiss. I **1914**, 769. — (97) WILLSTÄTTER u. SCHMIDT: B. **57**, 1945 (1924). — (98) WILLSTÄTTER u. WEIL: Ebenda **412**, 178 (1917). — (99) Ebenda **412**, 231 (1917). — (100) WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER: Sitzungsber. K. Akad. Wiss. II **1914**, 1359. — (101) WILLSTÄTTER, ZECHMEISTER u. KINDLER: B. **57**, 1938 (1924). — (102) WILLSTÄTTER u. ZOLLINGER: A. **408**, 83 (1915). — (103) Ebenda **412**, 195 (1917). — (104) Ebenda **412**, 164 (1917).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Anthocyane[1].

Von **M. HADDERS** und **C. WEHMER**, Hannover.

Bislang nachgewiesen in Blüten oder Früchten folgender fast nur dicotyler (choripetaler und sympetaler) Familien:

Liliaceen	Malvaceen	Convolvulaceen
Ranunculaceen	Violaceen	Labiaten
Papaveraceen	Punicaceen	Solanaceen
Rosaceen	Ericaceen	Scrophulariaceen
Leguminosen	Primulaceen	Caprifoliaceen
Geraniaceen	Gentianaceen	Compositen

Übersicht[2].

a) Pelargonidinderivate: *Pelargonin, Punicin, Monardaein* (= *Salvianin*), *Callistephin*.

b) Cyanidinderivate: *Cyanin, Mekocyanin, Keracyanin, Prunicyanin, Sambucin, Idaein, Chrysanthemin* (= *Asterin*), *Antirrhinin*.

[1] Literatur: WILLSTÄTTER, R. u. Mitarbeiter: Ann. der Chemie **408**, 1—162 (1915); **412**, 113—251 (1917). — KARRER, P. u. Mitarbeiter: Helv. chim. Acta **10**—**15** (1927—1932). Die einzelnen Arbeiten beider Forscher sind bereits auf S. 983 aufgeführt und dort nachzusehen, hier auch frühere Literatur, ebenso in den „Pflanzenstoffen".

Auch ROSENHEIM: Biochem. Journ. **14**, 178 (1920). — K. NOACK: Ztschr. f. Botanik **10**, 10 (1918). — JONESCO: Ann. science nat. Bot., 10. sér. **12**, 249 (1930); Compt. rend. Soc. biol. **95**, 129 (1926); **96**, 1020, 1022 (1927).

[2] Die hier gegebene Übersicht der Gruppen folgt der Zusammenstellung von P. KARRER auf S. 944.

c) **Delphinidinderivate:** *Delphinin* (*Delphanin*), *Violanin*, *Gentianin* (*Gentanin*), *Vicin* (*Vicinin*), *Petunin.*
d) **Päonidinderivate:** *Päonin*, *Oxycoccicyanin.*
e) **Syringidinderivate:** *Malvin*, *Önin*, *Cyclamin*, *Ampelopsin*, *Primulin.* — „*Myrtillin*“, „*Althaein*“.
f) **Hirsutidinderivate:** *Hirsutin.*
Anhang: *Freie Anthocyanidine.*

a) Pelargonidinderivate.

1. *Pelargonin*, $C_{27}H_{31}O_{15}(Cl)$[1], $[C_{27}H_{30}O_{15}]$.

Vorkommen: In Blüten von mehreren, meist dicotylen Familien nachgewiesen.

Fam. **Liliaceae:** *Gladiolus-Species* (in roten Blüten); s. unter b) 1.

Fam. **Cruciferae:** *Raphanus sativus* L. var. *α radicula* PERS., Radies (Wurzel).

Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium peltatum* AIT. (bläulichrosafarbene Blüten). — *P. zonale* L'HÉRIT, Scharlachpelargonie „Meteor“ (in violettroten Blüten dagegen vorwiegend *Cyanin*, s. unter b) 1).

Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea hederacea* JACQ. (*Pharbitis Nil* CHOIS., *Convolvulus N.* L.), Japanische Winde, „Morning Glory“ (Blüten der rotblühenden Form liefern *Pelargonidin* [früheres *Pharbitidin* und *Hederacein* ?[2]], der blauvioletten Form *Cyanidin*).

Fam. **Compositae:** *Aster chinensis* L. (*Callistephus ch.* NEES, *C. hortensis* CASS.), Sommeraster (Blüten); nach früheren ein Gemisch von *Pelargonidin-* und *Cyanidin-*Glucosiden = *Asterin*, ist aber *Chrysanthemin* (s. b) 7). — *Dahlia variabilis* DESF., Georgine (in Blüten scharlachroter [tiefbraunroter] gefüllter Sorten der *Cactusdahlie*). — *Centaurea Cyanus* L., Kornblume, speziell auch in *rosenfarbigen* Blüten von „Dunkelpurpurroter Kornblume“; hier *kein* Cyanin (s. b) 1).

2. *Punicin* (identisch mit *Pelargonin*?).

Vorkommen: Nur in einer Familie.

Fam. **Punicaceae:** *Punica Granatum* L., Granatapfelbaum (Blüten).

3. *Monardaein* (= *Salvianin*[3]), $C_{27}H_{30}O_{15}$.

Vorkommen:

Fam. **Labiatae:** *Salvia splendens* KER.-GAWL. (Blüten). — *S. coccinea* L. (ebenso). — *Monarda didyma* L., „Goldmelisse“ (Blüten = *Flores Monardae*).

4. *Callistephin*, $C_{21}H_{21}O_{10}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Compositae:** *Aster chinensis* L. (*Calistephus ch.* NEES, *C. hortensis* CASS.), Sommeraster (Blüten); neben *Asterin* (*Chrysanthemin*), s. b) 7.

b) Cyanidinderivate.

1. *Cyanin*, $C_{27}H_{31}O_{16}(Cl)$.

Vorkommen: In Blüten und Früchten von meist dicotylen Familien nachgewiesen.

Fam. **Liliaceae:** *Gladiolus-Species* (in violetten Blüten, neben wenig *Pelargonidinglucosid*, in scharlachroten Formen dagegen nur dieses, s. a) 1). — *Tulipa Gesneriana* L., Gartentulpe (in Blütenblättern dunkelroter ungefüllter B. und in den dunkelvioletten Staubgefäßen).

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa gallica* L., Französische Rose (Blütenblätter = *Flores gallicae rubrae* des Handels).

Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium zonale* L'HÉRIT. (nur in Blüten einer violettroten Varietät, s. a) 1); neben wenig *Pelargonin*.

Fam. **Tropaeolaceae:** *Tropaeolum majus* L., Kapuzinerkresse, „Unechte Kapper“ (Blüten); wenig *Cyanidinglucosid* (neben überwiegend *Carotin*).

Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea hederacea* JACQ. (s. a) 1).

[1] Die Anthocyanine sind durchweg als *Chlorverbindungen* isoliert und angegeben.
[2] JAMAGUSHI, KATAOKA s. „Pflanzenstoffe“, 2. Aufl., 2, 1012.
[3] Als „*Salvianin*“ wurde früher bereits ein harziger Stoff der Blüten von *Salvia splendens* bezeichnet.

Fam. **Compositae:** *Dahlia varabilis* DESF., Georgine, Dahlie (in blauroten und gefüllten Blüten tiefbraunroter Sorten der *Cactusdahlie*, s. auch a, 1). — *Centaurea Cyanus* L., Blaue Kornblume (Blüten, besonders in gefüllter dunkelpurpurroter K.); als *K*-Salz; auch in der gefüllten tiefviolettblauen K. — *Zinnia elegans* JACQ., Zinnie (nur in der oberen Schicht der Blütenblätter gefüllter, besonders dunkelroter Varietäten). — *Gaillardia bicolor* HOOK. (in gelben, unten rot gefärbten Zungenblüten). — *Helenium autumnale* L. (in bräunlichroten Zungenblüten).

2. *Mekocyanin*, $C_{27}H_{31}O_{16}(Cl)$, isomer *Cyanin*.

Vorkommen:

Fam. **Papaveraceae:** *Papaver Rhoeas* L., Klatschmohn (Blüten der gefüllten purpurfarbigen Gartenform, „Ranunkelmohn" fl. pl.); *Mekocyanin* neben anscheinend einem Delphinidinderivat ?

3. *Keracyanin*, $C_{27}H_{31}O_{15}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus avium* L. (*Cerasus a.* BRCK.), Süßkirsche (Früchte = *Kirschen*).

4. *Prunicyanin*, $C_{27}H_{31}O_{15}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus spinosa* L., Schlehe (Frucht); in Schale. — Ähnliches Cyanidinglucosid in Fruchtschale der Pflaume, *P. domestica* L.

5. *Sambucin*[1] (identisch mit *Chrysanthemin*?).

Vorkommen:

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Früchte = *Holunderbeeren*).

6. *Idaein*, $C_{21}H_{21}O_{11}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Preißel- oder Kronsbeere (Fruchtschale).

7. *Chrysanthemin*[2] (= *Asterin*), $C_{21}H_{20}O_{11}(Cl)$.

Vorkommen: Für 2 Familien angegeben.

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rubus fruticosus* L., Brombeerstrauch (Früchte = *Brombeeren*).

Fam. **Compositae:** *Aster chinensis* L. (*Calistephus ch.* NEES), Sommeraster (Blüten); früheres *Asterin*, neben *Callistephin*. — *Chrysanthemum indicum* L., Winteraster (Blüten); in hell- und dunkelroten Blüten (besonders in der Varietät „*Ruby King*").

8. *Antirrhinin*, $C_{27}H_{31}O_{15}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Scrophulariaceae:** *Linaria vulgaris* MILL., Gemeines Leinkraut (Blüten). — *Antirrhinum majus* L., Großes Löwenmaul (in magentafarbigen Blüten); früheres *Magentaanthocyanin*.

Sonstige Cyanidinglucoside enthalten:

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Haut der Beeren), ein *Cyanidinglucosid*.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Aucuparia* GÄRTN. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (Beeren). — (*Rosoideae*): *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (*Himbeere*). In beiden ein *Cyanidinglucosid* (ob *Cyanin* ?).

Fam. **Vitaceae:** *Ampelopsis quinquefolia* MICHX. (*A. hederacea* DC.), Wilder Wein (rote Herbstblätter).

[1] „*Sambucin*" ist früher schon ein nicht näher beschriebenes Alkaloid der Zweigrinde von *Sambucus nigra* benannt.

[2] Das frühere Alkaloid „*Chrysanthemin*" in *Chrysanthemum cinerariaefolium* BOCC. war Gemisch von *Stachydrin* und *Cholin*.

c) Delphinidinderivate.

1. „*Delphinin*“[1] (*Delphanin*), $C_{41}H_{39}O_{21}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Ranunculaceae:** *Delphinium Consolida* L., Feldrittersporn (violette Blüten).

2. *Violanin*, $C_{27}H_{30}O_{16}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Violaceae:** *Viola tricolor* L., Stiefmütterchen (in blauvioletten, blauschwarzen und braunen Blüten der kultivierten Gartenform); als K-Salz.

3. „*Gentianin*“[2] (*Gentanin*), $C_{30}H_{27}O_{14}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana acaulis* L., Stengelloser Enzian (Blüten).

4. „*Vicin*“[3] (*Vicinin*).

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Vicia-Species* ungenannt (in Blüten „dunkelweinroter Wicken“).

5. *Petunin*, $C_{28}H_{33}O_{17}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Solanaceae:** *Petunia-Species* („Rathaus-Petunie“); in samtig veilchenblauen Blüten.

Als *Delphinidinderivate* wurden früher auch die Anthocyane *Myrtillin*, *Althaein*, *Malvin* und *Önin* angesehen.

d) Päonidinderivate.

1. *Päonin*, $C_{28}H_{33}O_{16}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Ranunculaceae:** *Paeonia arborea* DON. (*P. officinalis* THBG.), Päonie, Pfingstrose (Blüten).

2. *Oxycoccicyanin*.

Vorkommen:

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere, Preißelbeere (Frucht). — *V. macrocarpum* AIT. (*Oxycoccos m.* PERS.), Kranbeere, „Crane berry“ (Frucht).

e) Syringidinderivate.

1. *Malvin*, $C_{29}H_{35}O_{17}(Cl)$.

Vorkommen: In zwei Familien.

Fam. **Malvaceae:** *Malva silvestris* L., Wilde Malve (Blüten).
Fam. **Primulaceae:** *Primula viscosa* (ALL.), Klebrige Primel (Blüten). — *P. integrifolia* L. (ebenso).

2. *Önin* (*Önocyanin*), $C_{23}H_{25}O_{12}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beerenschale blauer Trauben). — *V. riparia* MICHX., Clintontraube und andere *V.-Bastarde*, Seibel- und Isabellatraube (ebenso). — *V. Labrusca* L. (Beeren = *Concordtrauben*) und *V. aestivalis* (*Nortontraube*), gleichfalls *öninartiges* Glucosid in Schale.

---

[1] *Delphinin* heißt bereits ein *Alkaloid* der Samen von *Delphinium Staphysagria* L. (s. WEHMER: Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1, 320. 1929); der Name wäre (etwa in *Delphanin*) zu ändern.

[2] *Gentianin* ist schon der Bitterstoff der *Enzianwurzel* benannt, der Name könnte vielleicht in *Gentanin* geändert werden.

[3] *Vicin* ist schon ein Alkaloid der *Wicken* und *Pferdebohnensamen* genannt und ebenso eine Substanz aus entzuckerten Laugen der Rübenzuckerfabrikation; vielleicht in *Vicinin* zu ändern.

3. „Cyclamin“[1] (mit *Önin* identisch?).

Vorkommen:

Fam. **Primulaceae:** *Cyclamen europaeum* L., Alpenveilchen (Blüte).

4. Ampelopsin (mit vorigen beiden identisch?), $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$?

Vorkommen:

Fam. **Vitaceae:** *Vitis Labrusca* × *V. vinifera* L. (Schale der Trauben = *Ivestraube*?), zweifelhaft! — *Ampelopsis quinquefolia* MICHX., Wilder Wein (Beerenschale).

5. Primulin[2].

Vorkommen:

Fam. **Primulaceae:** *Primula polyantha* MILL. (*P. elatior* HILL.), *Gartenprimel* (in magentafarbigen Blüten), 1930.

6. „Myrtillin“, $C_{22}H_{23}O_{12}(Cl)$?

Vorkommen: In Heidelbeeren; ist nach früheren Angaben *Monogalactosid* des *Myrtillidin* (*Delphinidinmonomethyläther*), nach späteren aber Gemisch ähnlich dem des folgenden (*Syringidin*- und *Delphinidinderivate*).

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere (Früchte = „*Heidelbeeren*“).

7. „Althaein“, $C_{22}H_{23}O_{12}(Cl)$?

Vorkommen: Im Malvenfarbstoff („Vegetalin“); ist nach neuerer Angabe kein *Monogalactosid* des *Myrtillidin*, sondern Mischung von Derivaten des *Syringidin* und *Delphinidin* mit seinem Methyläther.

Fam. **Malvaceae:** *Althaea rosea* CAV., Stockmalve, Stockrose und Variet. *nigra*, Schwarze Malve (Blüten = *Flores Malvae arboreae*).

f) Hirsutidinderivate.

1. Hirsutin, $C_{30}H_{37}O_{17}(Cl)$.

Vorkommen:

Fam. **Primulaceae:** *Primula hirsuta* ALL., Rauhhaarige Primel (Blüten).

Anhang: Freie Anthocyanidine[3]

kommen (neben *Anthocyaninen*) in folgenden Pflanzen vor:

Fam. **Liliaceae:** *Ruscus aculeatus* L., Mäusedorn (Frucht).
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum compactum* HOOK. (junge rote Blätter).
Fam. **Ranunculaceae:** *Paeonia arborea* DON. (*P. officinalis* THBG.), Pfingstrose, Päonie (Blütenblätter).
Fam. **Papaveraceae:** *Papaver Rhoeas* L., Klatschmohn (Blüten).
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Cydonia vulgaris* PERS., Quitte (Blätter). — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (ebenso). — (*Prunoideae*): *Prunus Pissardi* CARR. (rote Blätter).
Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium-Species* (*P. zonale* L'HÉRIT.?) (Blüten).
Fam. **Aceraceae:** *Acer platanoides* L., Spitzahorn (rote Blätter); Anthocyanidin *Aceridin*.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (junge rote Blätter und Beeren) und andere *V.-Species*. — *Ampelopsis quinquefolia* MICHX. (*A. hederacea* DC.), Wilder Wein (Blätter).
Fam. **Solanaceae:** *Solanum Dulcamara* L., Bittersüß (Frucht).

---

[1] *Cyclamin* ist früher schon ein *Saponin* aus der Knolle von *Cyclamen europaeum* L. und der Wurzel von *Primula officinalis* JACQ. sowie eine Substanz aus *Anagallis arvensis* L. genannt; Änderung vielleicht in *Cyclamenin*.

[2] *Primulin* wurde früher auch eine zweifelhafte saponinartige Substanz (anscheinend *Cyclamin*) der Primelwurzel genannt („Pflanzenstoffe“, S. 920).

[3] ST. JONESCO, auch ROSENHEIM u. NOACK s. Fußnote 1 auf S. 984.

23. Anthracenglucoside.

Von L. ROSENTHALER, Bern.

Nachweis. Ein allgemeines Verfahren zum *Nachweis der Anthracenglucoside* existiert nicht. Die Aglucone lassen sich in manchen Fällen (alte Krappwurzel, viele Oxymethylanthrachinondrogen) durch Mikrosublimation isolieren und dann durch ihre physikalischen Eigenschaften und geeignete Reaktionen (Verhalten gegen Alkalien, Lackbildung) nachweisen. Näheres über die Identifizierung der sog. Oxymethylanthrachinondrogen s. S. 1018.

Die einzelnen Anthracenglucoside.

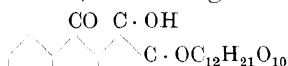
Name	Jahr	Entdecker	Ausgangsmaterial
A. Oxyanthrachinonglucoside.			
Ruberythrinsäure	1851	ROCHLEDER (6)	Krappwurzel
B. Oxymethylanthrachinonglucoside.			
Morindin	1848	ANDERSON (1)	Holz von Morinda citrifolia
Aloïn	1851	T. u. H. SMITH (43 g)	Barbados-Aloë
Frangulin	1857	CASSELMANN (6)	Frangularinde
Nataloin	1871	HANBURY u. FLÜCKIGER (11)	Natal-Aloë
Rubiadinglucosid	1893	SCHUNCK u. MARCHLEWSKI (43 e)	Krappwurzel
Polygonin	1895	A. G. PERKIN (43*)	Wurzel von Polygonum cuspidatum
Rheopurgarin Chrysophanein, Rheochrysin	1898 (1902)	GILSON (14)	Rhabarber-rhizom
Isobarbaloin	1900	LÉGER (24)	Aloë-Arten
Homonataloin	1903	LÉGER (18)	Natal-Aloë
Glucochrysaron	1908	HESSE (16)	Rhapontikwurzel
Rhamnocathartin, Rhamnoxanthin	1908	WALIASCHKO u. KRASSOWSKI (45 c)	Früchte von Rhamnus cathartica
Glucofrangulin	1925	CASPARIS u. MAEDER (5)	Frangularinde
C. Anthranolglucoside.			
Jesterin	1908	WALIASCHKO u. KRASSOWSKI (33)	Früchte von Rhamnus cathartica
Rhamnartikosid, Rhamnikosid	1925	BRIDEL u. CHARAUX (1)	Stengelrinde von Rhamnus cathartica
Polydatosid	1926	BRIDEL u. BÉGUIN (3 a u. 5)	Wurzel von Polygonum cuspidatum
Frangularosid	1930	BRIDEL u. CHARAUX (6 a)	Frangularinde

A. Oxyanthrachinonglucoside.

Glucoside der Krappwurzel.

Ruberythrinsäure (Rubiansäure, Alizarindiglucosid) $C_{26}H_{28}O_{14}$, vielleicht

CO C·OH

CO CH

Darstellung. a) Nach ROCHLEDER (5). Die wenn möglich frische Wurzel des Krapps (Rubia tinctorum L.) wird zerschnitten in siedendes Wasser eingetragen. Die durch ein feines Sieb abgetrennte und filtrierte Flüssigkeit wird mit Bleiacetat versetzt. Die von dem violetten, nur Spuren von Ruberythrinsäure enthaltenden Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit wird unter möglichster

Vermeidung eines Überschusses mit Bleiessig versetzt. Der so entstandene hauptsächlich Ruberythrinsäure enthaltende Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Bleisulfid mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Dann kocht man das Bleisulfid, das noch den größten Teil der Ruberythrinsäure adsorbiert hält, mit Weingeist aus, konzentriert die gelbe, weingeistige Lösung im Wasserbad, nimmt mit Wasser auf und setzt ein wenig Barytwasser hinzu. Aus dem von dem weißen Niederschlag abgetrennten Filtrat fällt man mit mehr Barytwasser die Ruberythrinsäure als dunkelkirschrotes Bariumsalz. Man löst es in verdünnter Essigsäure und versetzt die mit Ammoniak nicht völlig neutralisierte Lösung mit Bleiessig. Das ausgefallene zinnoberrote Bleisalz wird mit weingeisthaltigem Wasser ausgewaschen, dann in Weingeist verteilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird mit dem suspendierten Bleisulfid zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Ruberythrinsäure aus und wird nach dem Abpressen durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt.

b) Nach O. Bergami (1). Je 1 kg gepulverter Krapp wird mit 8—9 l absolutem Alkohol 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert die kochende Flüssigkeit und destilliert sie auf ein Drittel bis ein Viertel ihres Volumens ab. Bei schnellem Abkühlen scheidet sich das Rohglucosid aus. Seine Lösung in der etwa 5—6fachen Wassermenge wird im wesentlichen nach dem Verfahren von Rochleder (s. oben) weiter verarbeitet. Nur wird der Bleisulfidniederschlag statt mit Weingeist jedesmal mit Wasser ausgekocht.

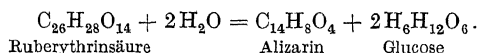
Eigenschaften. Citronengelbe, seidenglänzende Nadeln. F. 258—260°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in absolutem Alkohol. Fast unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Versetzt man die heiße weingeistige Lösung mit weingeistiger Kalilauge, so erhält man den tiefroten Niederschlag des Kaliumsalzes. Kocht man ihre blutrote wäßrig-alkalische Lösung, so geht die Farbe plötzlich in die blauviolette der alkalischen Alizarinlösung über. Die wäßrige Lösung gibt mit Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen zinnoberroten Lack. Die heiße wäßrige Lösung gibt ferner rote Niederschläge mit Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser. Auch mit Bleiessig tritt Fällung ein (s. oben).

Sämtliche Salze sind die einer einbasischen Säure.

Färbt Beizen nicht an. Vergärt mit Hefe nicht.

Wird durch das im Krapp vorhandene Enzym sowie durch Kochen mit Säuren oder Alkalien in Alizarin und Glucose gespalten.

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Glucose}}{2\,H_6H_{12}O_6}.$$

Über die Synthese von Alizaringlucosiden s. A. Robertson (5); auch E. Glaser und O. Kahler (2), Takahaski (7); G. Zemplén u. A. Müller (8).

Zur *Identifizierung der Ruberythrinsäure* ist besonders geeignet die *Octacetylruberythrinsäure* $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$.

Darstellung. Man acetyliert Ruberythrinsäure wie üblich durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und krystallisiert sie aus Weingeist unter Zusatz von ein wenig Eisessig um.

Eigenschaften. Hellgelbe Nadeln. F. 230°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, schwer in Weingeist, auch in siedendem, unlöslich in Wasser.

Im Krapp soll weiter das *Glucosid des Purpurins* (s. S. 1017) vorkommen. Es ist jedoch nicht dargestellt; man schließt auf seine Gegenwart durch die Art und Weise, wie Purpurin — offenbar durch einen Spaltungsvorgang — aus dem Krapp erhalten wird.

Literatur.

Oxyanthrachinonglucoside.

(*1*) BERGAMI, O.: Untersuchung einer kaukasischen Krappwurzel. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2247 (1887).

(*2*) GLASER, E., u. O. KAHLER: Zur Kenntnis der Ruberythrinsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1349 (1927).

(*3*) KOPP, E.: Bull. Soc. ind. Mulhouse **31**, 9 (1861); Rev. chim. appl. **3**, 85.

(*4*) LIEBERMANN, C., u. O. BERGAMI: Zur Kenntnis der Ruberythrinsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1349 (1927).

(*5*) ROBERTSON, A.: Journ. Chem. Soc. London **1930**, 1136. — (*6*) ROCHLEDER, FR.: Untersuchung der Wurzel der Rubia tinctorum. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **6**, 433 (1851).

(*7*) TAKAHASHI: Journ. Pharm. Soc. Jap. **525**, 4 (1925).

(*8*) ZEMPLÉN, G., u. A. MÜLLER: Über Alizarin-glucoside und Alizarin-bioside. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2107 (1929).

B. Oxymethylanthrachinonglucoside.

Nachweis. Der Nachweis eines Oxymethylanthrachinonglucosids gilt als erbracht, wenn seine Lösung nach der Hydrolyse, aber nicht vor dieser, an Äther, Benzol u. dgl. einen — wohl immer gelben — Stoff abgibt, der mit Alkalien sich kirschrot, purpurrot oder rotviolett färbt (BORNTRÄGERsche Reaktion). Die gefärbten Flüssigkeiten zeigen im Spektralapparat nach TSCHIRCH (44a) ein für die BORNTRÄGERsche Reaktion charakteristisches schmales Band bei EF ungefähr zwischen $\lambda = 0{,}480\ \mu$ und $0{,}600\ \mu$. Die Hydrolyse wird gewöhnlich durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, seltener mit weingeistiger Kalilauge vorgenommen. Im ersteren Fall schüttelt man nach dem Erkalten ohne weiteres mit Äther oder Benzol aus, in letzterem muß man vor dem Ausschütteln mit Wasser verdünnen und mit Salzsäure ansäuern. Man trennt dann in beiden Fällen die wäßrige Schicht ab, wäscht die verbliebene mit ein wenig Wasser und durchschüttelt sie dann mit Ammoniak oder Natronlauge.

Über die quantitative Bestimmung von Oxymethylanthrachinonen s. S. 1019.

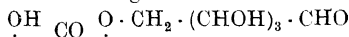
Aloine.

Vorbemerkung.

Die von LÉGER (24) für das Barbaloin aufgestellte Konstitutionsformel

OH CO O · CH_2 · $(CHOH)_3$ · CHO

· CH_2OH

CO

ist zuerst von L. ROSENTHALER (43b) angezweifelt worden, der darauf hinwies, daß er die Osazone, die ein Körper dieser Formel geben sollte, nicht erhalten konnte und daß auch die von LÉGER (24) ausgeführte Acetylbestimmung zu Zweifeln Veranlassung gibt.

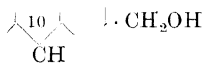
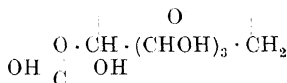
Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß die Anthrachinonglucoside der Aloe von Anthranolglucosiden begleitet sein könnten. Später hat dann HAUSER (149a) aus der Fluorescenz, die Aloin mit Borax gibt, geschlossen, daß Aloin ein Anthranolglucosid sei, hat das Anthranol kristallisiert gewonnen und ohne weitere Beweisführung eine entsprechende Konstitutionsformel des Aloins aufgestellt. Die zur Zeit wahrscheinlichste Formel für Barbaloin oder Isobarbaloin ist:

O

O · CH · $(CHOH)_3$ · CH_2

OH C OH

10 · CH_2OH

CH

In dieser Formel ist die Ansatzstelle des Arabinoserestes unbewiesen. Für die Anheftung an 9 spricht der Umstand, daß Aloin die TUNMANNsche Anthranolreaktion mit Selenigsäure-Schwefelsäure nicht gibt. Aus Aloin und Isobarbaloin wird dasselbe 9-Anthranol erhalten (ROSENTHALER) (43d). Da nach dieser Auffassung Aloin und Isobarbaloin nicht die LÉGERsche Formel (24) $C_{20}H_{18}O_9$, sondern die Formel $C_{20}H_{20}O_8$ besitzen, so sind alle von LÉGER und GIBSON und SIMONSEN auf die alte Formel bezogenen Formeln der Derivate und zum Teil sicher auch die Bezeichnungen abzuändern.

Auch die Aloine der Natalaloe sind nach einer Beobachtung von L. ROSENTHALER (43c) sehr wahrscheinlich Anthranolglucoside. Wenn die Aloine trotzdem noch unter den Oxymethylanthrachinon-Glucosiden behandelt werden, so ist dies darauf zurückzuführen, daß es aus technischen Gründen nicht mehr möglich war, die Umstellung vorzunehmen.

Barbaloin (Aloeemodinanthranol-d-arabinosid $C_{20}H_{20}O_8$)

Darstellung (LÉGER [24]). 1 kg Aloe (Kap-Uganda-Jafferabad- oder Socotra-Aloe) wird mit 1 l Methanol maceriert. Die nach 2—3 Tagen bei häufigem Umschütteln erhaltene Lösung wird auf 50—60° erwärmt und mit $5^1/_2$ l wasserfreiem Chloroform versetzt. Man schüttelt tüchtig und läßt die Flüssigkeit in einem Gefäße absetzen, das unten eine mit einem Hahn versehene Durchbohrung besitzt. Nach 24 Stunden läßt man die untere der zwei entstandenen Schichten abfließen und destilliert auf dem Wasserbad ab, solange etwas übergeht. Die überdestillierte Flüssigkeit wird nochmals mit der ungelöst gebliebenen Aloe geschüttelt, der Auszug wird wie oben weiter behandelt. Dieselbe Operation wird ein drittes Mal wiederholt. Die von den drei Destillationen gebliebenen Rückstände werden mit so viel eines Gemisches gleicher Teile Chloroform und absolutem Alkohol versetzt, daß ein Sirup entsteht. Dieser krystallisiert nach 5—6tägiger Aufbewahrung an kühlem Ort. Man saugt die Krystalle auf einem BÜCHNER-Trichter ab und wäscht sie mit dem Chloroform-Alkohol-Gemisch. Das Rohaloin wird aus einem Gemisch von 1 Vol. Methanol und 2 Vol. Chloroform umkrystallisiert.

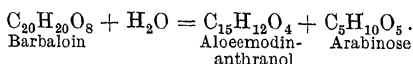
Eigenschaften. Gelbe glänzende, prismatische Nadeln, die sehr bitter schmecken. Leicht löslich in warmem Methanol und warmem Wasser; es krystallisiert aus ersterem mit 1,5, aus letzterem mit $3H_2O$; auch in Essigäther löslich.

Dreht in wäßriger Lösung nach rechts, in Essigäther nach links.

$[\alpha]_D^{18} = +21°,4$ (in 1proz. wäßriger Lösung); $= -10°,4$ (in 1proz. essig-ätherischer Lösung).

Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Eisessig, die Ätzalkalien und Ammoniak lösen Barbaloin leicht, die beiden letzteren anfangs mit gelber Farbe. Die alkalischen Lösungen, besonders deutlich die in Ammoniak oder Borax (s. unten), zeigen allmählich grünliche Fluorescenz. Die Lösung in Ammoniak wird rasch grüngelb, dann braun, braunrot und schließlich orangefarben. Auch die Lösung in Natronlauge wird langsam orange.

Kocht man Barbaloin mit Alkalien, besonders auch mit 10proz. Boraxlösung, so wird es nach HAUSER (14b) und ROSENTHALER (43d) in folgender Weise gespalten:

$$\underset{\text{Barbaloin}}{C_{20}H_{20}O_8} + H_2O = \underset{\text{Aloeemodin-anthranol}}{C_{15}H_{12}O_4} + \underset{\text{Arabinose}}{C_5H_{10}O_5}.$$

Verwendet man zur Aufspaltung Natriumperoxyd (LÉGER), so erhält man statt des Anthranols das Emodin.

Wird durch Salzsäure bei Gegenwart von Weingeist (Näheres s. S. 1021) in Aloeemodin und d-Arabinose aufgespalten, indem das primär entstehende Anthranol durch den Luftsauerstoff zum Aloeemodin oxydiert wird.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 10 cm³ einer 0,1proz. Lösung von Barbaloin, 1 Tropfen einer 1proz. Kupfersulfatlösung und 2proz. Wasserstoff-

peroxyd tritt himbeerrote Färbung ein (HIRSCHSOHN). Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser einen Niederschlag. Läßt man auf eine Lösung von Barbaloin in konzentrierter Schwefelsäure die Dämpfe rauchender Salpetersäure einwirken, so entsteht eine grüne oder blaue Färbung mit violetter äußerer Zone. Beim Verdünnen mit Wasser tritt kirschrote, durch Natronlauge tief carminrot werdende Färbung auf (LÉGER). Eine weingeistige Lösung des Barbaloins gibt mit as-Methylphenylhydrazin allmählich eine Grünfärbung (noch in Verdünnung 1 : 20000) und bei größerer Konzentration einen blaugrünen Niederschlag (ROSENTHALER [43 a]). Die Lösung des Barbaloins in gesättigter Boraxlösung zeigt noch in Verdünnung 1 : 250000 eine grüne Fluorescenz (SCHOUTETEN).

Nachweis von Barbaloin neben Isobarbaloin (E. LÉGER [24]). Das Gemisch von Barbaloin und Isobarbaloin, wie man es aus Barbados- und Curaçao-Aloe erhält, wird zunächst 2—3 mal aus Methanol krystallisiert (8—10 cm³ Methanol auf 1 g Aloin).

10 g des umkrystallisierten Produkts löst man in 100 cm³ 15 proz. Kochsalzlösung und fügt 5 cm³ gesättigte Kupfersulfatlösung hinzu. Man beläßt die rot werdende Flüssigkeit 10 Minuten auf dem Dampfbad, läßt erkalten, saugt die Krystalle ab und wäscht sie. Man wiederholt, wenn nötig, diese Operation so oft, bis die Krystalle keine Rotfärbung mehr mit Kupfersulfat und Kochsalz geben.

Das an der Luft getrocknete Barbaloin wird aus einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Methanol umkrystallisiert.

Zur Identifizierung eignet sich am besten das Pentaacetyl-tetrachlorbarbaloin (s. S. 994).

Barbaloinderivate von LÉGER (24). *Dibenzoylbarbaloin. Darstellung.* Die Lösung von 2 g Barbaloin in 10 cm³ Pyridin wird allmählich mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden gießt man das Gemisch in 100 cm³ Wasser und löst die entstandene Ausscheidung in 120 cm³ Äther. Die filtrierte Lösung wird erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen. Die nach Abdestillieren des Äthers bleibende Flüssigkeit geht im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure in eine geschmacklose gelbe Masse über, die in Wasser, pyridinhaltigem Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich ist.

Pentabenzoylbarbaloin. Darstellung. Man erhitzt in verschlossener Röhre Dibenzoylbarbaloin bei 100° mit einem Überschuß von Benzoylchlorid. Die entstandene gelbgrüne Flüssigkeit gießt man in eine Schale und stellt diese in eine Glocke über ein Gefäß mit Wasser. Nach 3—4 Tagen nimmt man die erhärtete Masse mit Äther auf und wäscht die Lösung erst mit Sodalösung, dann mit Wasser. Dann destilliert man sie zum größten Teile ab und überläßt den Rest der freiwilligen Verdunstung. Nach 1—2 Tagen nimmt man mit Äther auf, wäscht diesen wieder wie oben, läßt ihn dann freiwillig verdunsten und trocknet den Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure.

Diese erhaltene Masse ist blasser gelb als die Dibenzoylverbindung. Sie ist leichter in Äther, schwerer in Weingeist löslich als jene.

Pentaacetylbarbaloin. Darstellung. Man erhitzt 10 g Barbaloin, 10 g wasserfreies Natriumacetat und 50 cm³ Essigsäureanhydrid in geschlossener Röhre 1 Stunde auf 100—110°. Man fällt mit genügend Wasser, zerreibt das hart gewordene Produkt mit Wasser, wäscht mit diesem, saugt ab und trocknet an der Luft.

Gelbes amorphes Pulver, das bei 100° erweicht. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Äther. Es ist ein Gemisch von Pentaacetylbarbaloin und der entsprechenden β-Barbaloinverbindung.

Tetrachlorbarbaloin. Darstellung. Zu einer Lösung von 10 g Barbaloin in 50 cm³ reiner Salzsäure gibt man allmählich unter Abkühlung 5 g pulverisiertes Kaliumchlorat. Wenn die Masse krystallinisch erstarrt ist, fügt man 50 cm³ Wasser hinzu, saugt an der Pumpe ab, wäscht gründlich mit Wasser und trocknet an der Luft.

Man reinigt durch 2—3 Krystallisationen aus 60 proz. Weingeist (cristallisations troublées), dann krystallisiert man langsam aus der mit Tierkohle behandelten Lösung in 90 proz. Weingeist.

Man kann auch in die Lösung von 10 g Barbaloin in 50 cm³ Salzsäure 3—4 Stunden lang trockenes Chlor einleiten. Die klar bleibende Flüssigkeit wird am nächsten Tag allmählich in einen großen Überschuß Wasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen, an der Luft getrocknet und wie oben gereinigt.

Gelbe glänzende, monokline Prismen, die bei 110° ihr Krystallwasser (1,5 H_2O) verlieren, ohne daß Gewichtskonstanz eintritt.

Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Benzol, wenig löslich in kaltem Weingeist. Löslich in Alkalilaugen und Sodalösung. Man kann aus letzterer die Natriumverbindung (mit 3 Na) erhalten, wenn man die Lösung zur Trockne dampft, dann den Rückstand nach völligem Trocknen über Schwefelsäure mit absolutem Alkohol behandelt und die Lösung konzentriert. Goldgelbe mikroskopische Nadeln, sehr leicht in Wasser löslich, aber auch daraus in langen orangefarbenen Nadeln krystallisierend.

Pentaacetyl-tetrachlor-barbaloin. Darstellung. Man erhitzt in verschlossener Röhre Tetrachlorbarbaloin mit einem Überschuß von Acetylchlorid $^1/_2$ Stunde bei 100°. Man dampft die Flüssigkeit ein, um den Überschuß von Acetylchlorid und Chlorwasserstoff zu vertreiben und nimmt den Rückstand mit kochendem Weingeist auf. Beim Erkalten erhält man die Verbindung krystallinisch.

Mikroskopisch kleine, dünne, gelbe, quadratische Lamellen. F. 164—165° (korr.). Sehr wenig auch in heißem Weingeist löslich, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Benzol.

Pentabenzoyl-tetrachlor-barbaloin. Darstellung. Man erhitzt Tetrachlorbarbaloin mit einem Überschuß von Benzoylchlorid 1 Stunde lang bei 100°. Man bringt dann die Flüssigkeit in einer Glocke über Wasser. Man nimmt die festgewordene Masse mit Äther auf, wäscht die Lösung erst mit Sodalösung, dann mit Wasser, destilliert den Äther ab und nimmt den Rückstand mit Aceton auf. Man fügt Weingeist bis zur leichten Trübung hinzu und konzentriert im Vakuum. In einem bestimmten Augenblick trübt sich die Flüssigkeit und setzt die Verbindung als gelbe nichtkrystallinische Körner ab. Man filtriert und wäscht mit Weingeist.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Äther und Aceton; sie ist in Weingeist, auch in warmem, fast unlöslich.

Tetrabromaloin. Darstellung. Man gießt eine wäßrige Barbaloinlösung in einen Überschuß von Bromwasser. Der entsprechende Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erwärmt mit 60proz. Weingeist, der beim Erkalten die Verbindung als gelbe filzige Nadeln abscheidet, die in kaltem Weingeist leicht löslich sind. Enthält 4 H_2O.

Barbaloinderivate von Gibson und Simonsen (12).

Tribrombarbaloin $C_{20}H_{15}O_9Br_3$. *Darstellung.* Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 5 g Barbaloin in 25 cm³ Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,5) gibt man allmählich eine Lösung von 8 g Brom in 25 cm³ Bromwasserstoffsäure. Nachdem die Mischung 4 Tage bei Zimmertemperatur gestanden, gießt man auf Eis, filtriert und trocknet an der Luft. Die erhaltenen 5 g des Bromderivats werden in 50 cm³ heißem 60proz. Weingeist gelöst. Das sich daraus abscheidende Produkt wird im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen.

Glänzendes gelbes Pulver, das sich, langsam erhitzt, bei 284° bräunt und sich mit starker Gasentwicklung bei 291° zersetzt; bei schnellem Erhitzen zersetzt es sich bei 296°.

Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Nicht ohne Veränderung in viel Ameisensäure oder Essigsäure löslich. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rotgelbe, leicht fluorescierende Lösung. Mit goldgelber Farbe in Alkalien löslich. Wird durch kurzes Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure nicht angegriffen, auch nicht durch Erhitzen mit 3proz. methanolischer Lösung von Bromwasserstoff in der Bombenröhre. Die weingeistige Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefrotbraune Färbung, die beim Erwärmen blasser wird, beim Erkalten in der ursprünglichen Stärke wieder erscheint.

Hexaacetyl-tribrombarbaloin. Darstellung. Eine Lösung von 2 g Tribromaloin in 20 cm³ Essigsäureanhydrid wurde nach Zusatz von 2 Tropfen Schwefelsäure 2 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen. Die trockene und fein gepulverte Masse wurde aus Ligroin (Siedepunkt 60—80°) umgeschieden und so als fast farbloses, nichtkrystallinisches Pulver erhalten. Erweicht bei 173°, schmilzt bei 185—187° zu einem gelben Harz. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Cyclohexan. Seine Lösung in Eisessig und Essigsäureanhydrid wird durch Chromsäure angegriffen.

Tribrom-barbaloin-pentamethyläther. Darstellung. Die Lösung des Tribrombarbaloins in Aceton wird mit 20proz. Kalilauge und einem starken Überschuß von Dimethylsulfat behandelt. Durch Eingießen des zunächst erhaltenen Öles in Wasser erhält man Flocken. Nach dem Trocknen zerreibt man mit Äther; die filtrierte Lösung hinterläßt den Methyläther (gelegentlich in Prismen). Durch Zusatz von Wasser zu seiner Lösung in Methanol + Aceton erhält man ihn als farbloses Pulver. F. 128—130°. Schwer löslich in Methanol, nicht in Ligroin und Wasser, leicht in Äther, Weingeist, Aceton und Essigäther. Wird in heißer acetonischer Lösung durch Permanganat angegriffen.

Acetyl-tribrombarbaloin-pentamethyläther. Darstellung. Entsteht aus dem vorhergehenden Körper durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Pyridin. Zur Reinigung fällt man die methanolische Lösung mit Wasser.

Farbloses Pulver, das bei 90° erweicht und bei 102—105° schmilzt. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

Tribrom-norbarbaloin $C_{16}H_{15}O_7Br_3$. *Darstellung.* Ist das Produkt, das man aus Barbaloin durch Bromwasser erhält.

Nach Krystallisieren aus Weingeist und Trocknen im Vakuum sintert es bei 188°, schmilzt bei 193—194° und zersetzt sich bei 223°. Wird aus seinen alkalischen Lösungen durch Ansäuern unverändert erhalten.

Tetraacetyl-tribrom-norbarbaloin $C_{16}H_{11}O_3Br_3(OCOCH_3)_4$. *Darstellung.* Aus Tribromnorbarbaloin durch Behandlung mit Acetylchlorid. Wird aus 70proz. Weingeist krystallisiert.

F. 137—139°. Unlöslich in kalten Alkalien; wird durch weingeistige Schwefelsäure verseift. Wird in Essigsäure + Essigsäureanhydrid gelöst durch Chromsäure zu einem dunkelbraunen amorphen Pulver oxydiert.

Tribrom-pentaacetyl-norbarbaloin $C_{16}H_{10}O_2Br_3(OCOCH_3)_5$. *Dargestellt* aus Tribromnorbarbaloin durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure. Scheidet sich aus seiner Lösung in heißem 60proz. Weingeist als amorphes, gelbes, körniges Pulver aus.

Erweicht bei 128°, schmilzt bei 139—140°.

Tribrom-norbarbaloin-pentamethyläther $C_{16}H_{10}O_2Br_3(OCH_3)_5$. *Darstellung.* Tribromnorbarbaloin wird in acetonischer Lösung zweimal mit Dimethylsulfat und Alkali behandelt. Reinigung durch sorgfältigen Zusatz von Wasser zur essigsauren Lösung.

Weißes, an der Luft gelb werdendes Pulver. F. 115—116°. Wird in acetonischer Lösung durch Permanganat nicht angegriffen. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien.

Reduktion der essigsauren Lösung durch Zinkstaub gibt ein bromfreies, amorphes Produkt.

Der Äther gibt mit Salpetersäure eine intensiv purpurviolette, mit Schwefelsäure eine tiefe Purpurfärbung. Wird in acetonischer Lösung durch Permanganat angegriffen und gibt mit Bleiperoxyd eine in Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Substanz.

Bromacetylverbindung aus Barbaloin (ROSENTHALER). *Darstellung.* 5 g Barbaloin werden in 50 g des käuflichen mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessigs gelöst. Nach einigen Tagen gießt man in Wasser und äthert aus. Der Äther wird erst mit Wasser gewaschen, dann mit einer Aufschwemmung von Calciumcarbonat vollends entsäuert und mit Natrium sulfuricum siccum gründlich getrocknet. Durch Eingießen der ätherischen Lösung in Petroläther fällt man die Verbindung aus, filtriert sie an der Wasserstrahlpumpe ab, wäscht mit Petroläther nach und bringt sie dann sofort in den Exsiccator.

Gelbes Pulver, das bei 96° zu erweichen beginnt und bei weiterem Erhitzen allmählich schmilzt. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Weingeist, Äther, Benzol, Chloroform.

β-Barbaloin. Stereoisomeres des Barbaloins. Findet sich in der Mutterlauge des aus Kap-, Uganda- und Socotra-Aloe gewonnenen Barbaloins.

Tetrachlor-β-Barbaloin. Darstellung. Man erhitzt 12 g Barbaloin, das man in Anteilen von je 2 g in konische Flaschen von 125 cm³ Inhalt eingefüllt hat, 3 Stunden bei 160—165°. Dadurch geht ein Teil des Barbaloins in β-Barbaloin über. Man nimmt mit kochendem absolutem Alkohol auf und konzentriert das Filtrat. Nach Abtrennung der entstandenen Krystalle von Barbaloin dampft man die Mutterlauge ein und führt den amorphen Rückstand in das Tetrachlorderivat über (s. S. 993). Krystallisiert aus 90proz. Weingeist in prismatischen Nadeln $+ 5H_2O$ (?).

Tetrabrom-β-Barbaloin. Darstellung. Durch Einwirkung von Bromwasser auf eine wäßrige Lösung des β-Barbaloins. Man krystallisiert den Niederschlag aus 90proz. Weingeist. Prismatische Nadeln, die im Gegensatz zu denen des Tetrabrom-Barbaloins in kaltem Weingeist schwer löslich sind.

Nachweis des β-Barbaloins in Aloearten (LÉGER [24]). Man führt den nach Abtrennung des krystallinischen Barbaloins erhältlichen amorphen Rückstand wie oben in die Tetrachlorverbindung über. Behandelt man die Aloearten (ohne vorherige Abtrennung des Barbaloins) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, so erhält man nach Umkrystallisieren des Produkts aus 90proz. Weingeist ein ganz aus Nadeln gebildetes Tetrachlorderivat, das eine Molekularverbindung der Tetrachlorverbindungen des Barbaloins und β-Barbaloins ist.

Isobarbaloin (Aloeemodinanthranol-d-Arabinosid) $C_{20}H_{20}O_8$.

Darstellung (LÉGER [24]). Man geht am besten von Curaçao- (weniger gut von Barbados-) Aloe aus und verfährt zunächst nach S. 992. Man erhält so ein Gemisch von Barbaloin und Isobarbaloin, aus dem man den größten Teil des Barbaloins abtrennen kann, indem man 2—3mal aus Methanol (8—10 cm^3 Methanol auf 1 g Aloin) umkrystallisiert. Die Mutterlaugen werden so konzentriert, daß man von Zeit zu Zeit zur Fraktionierung der Krystallisation die Destillation unterbricht. Es kommt dann ein Augenblick, wo sich an Stelle der langen gelben, eine feste Masse bildenden Nadeln an den Wänden des Gefäßes warzige Krusten bilden, die unter dem Mikroskop als verlängerte abgestumpfte Lamellen erscheinen. Es ist unreines Isobarbaloin, das man durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methanol reinigt. Das Isobarbaloin hält aber leicht Barbaloin zurück.

Eigenschaften. Krystallisiert aus Methanol mit $4 H_2O$, aus Wasser mit $3 H_2O$ als kleine blaßgelbe, prismatische Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich sind. $[\alpha]_D^{19^0} = -19,4^0$ (in 0,9proz. essigätherischer Lösung); in Wasser inaktiv oder schwach rechtsdrehend.

Gibt man zu einer Lösung von 0,05 g Isobarbaloin in 10 cm^3 Wasser 1 Tropfen einer gesättigten Kupfersulfatlösung, dann 0,5 g Natriumchlorid und 3 cm^3 Weingeist, so entsteht eine schönrote Färbung (Reaktion von KLUNGE). Man erhält dieselbe Färbung auch mit oxydierenden Enzymen, wie Laccase und dem Enzym von Russula delica.

Hydrolyse wie die des Barbaloins (s. S. 992).

Dibenzoylisobarbaloin. Darstellung wie die des Barbaloinderivats (s. S. 993). Eigenschaften ebenso.

Tetrachlorisobarbaloin. Darstellung wie die des Barbaloinderivats (s. S. 993).

Aus 90proz. Weingeist gelbe, glänzende prismatische Nadeln. Unlöslich in Wasser, in heißem Weingeist viel leichter löslich als in kaltem.

Pentaacetyl-tetrachlor-isobarbaloin. Darstellung. Tetrachlorisobarbaloin wird in verschlossener Röhre bei 100° mit einem Überschuß von Acetylchlorid erhitzt. Aufarbeitung wie beim entsprechenden Barbaloinderivat (s. S. 994). Durch Umkrystallisieren aus sehr wenig Methanol erhält man kleine in Kugeln gruppierte Lamellen.

Tetrabrom-isobarbaloin. Darstellung. Aus der wäßrigen Lösung des Isobarbaloins durch überschüssiges Bromwasser und Krystallisation des an der Luft getrockneten Niederschlags aus 90proz. Weingeist. Scheint keine einheitliche Verbindung.

Nataloin und Homo-Nataloin *Darstellung* (LÉGER [18]). Die grob gepulverte Natalaloe wird mehrere Tage mit Aceton maceriert. Der mit Aceton erschöpfte Rückstand wird mit kochendem Methanol behandelt. Beim Konzentrieren der Lösung erfolgt Krystallisation. Man krystallisiert aus Methanol fraktioniert um und trennt die harten krystallinischen Krusten, die sich an der Kolbenwand ansetzen, ab. Sie sind Homo-Nataloin. Bei weiterer Konzentration scheidet sich das Nataloin ab.

Homo-Nataloin (d-Arabinosid eines 2,7-Dioxy-3-methyl-methoxy-anthrachinoncarbinols (6) $C_{22}H_{22}O_{10}$ (?)

CO
HO · [Anthrachinon-Gerüst] · O · $CH_2(CHOH)_3$ · CHO.
HOH_2C · · $CH_2O \cdot CH_3$
CO

Aus Methanol gelbe warzige Massen, die aus Lamellen gebildet sind, aus 20% Wasser enthaltendem Aceton oder Essigäther in gelben Lamellen. $[\alpha]_D^{18-20} = -149^0,7$ (1proz. Lösung in 60proz. Weingeist). Verhalten gegen Lösungsmittel ungefähr wie das des Nataloins.

Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit rauchender Salpetersäure oder einem Körnchen Braunstein oder Kaliumdichromat eine Grünfärbung. Die Lösung in Natronlauge gibt mit Ammonpersulfat eine violette Färbung.

Die alkalische Lösung wird durch Natriumperoxyd aufgespalten zu demselben Methylnataloeemodin, das auch aus Nataloin entsteht, und d-Arabinose.

Pentaacetyl-homonataloine $C_{22}H_{17}(CH_3CO)_5O_{10}$ (?). 10 g Homonataloin werden mit 10 g gepulvertem wasserfreiem Natriumacetat und 50 cm³ Essigsäureanhydrid in einer Glasstöpselflasche in einem auf 105—110° erhitzten Autoklaven 1 Stunde lang erhitzt. Zu der noch warmen Flüssigkeit gießt man in mehreren Anteilen das gleiche Volumen Wasser. In dem Maße, als das Anhydrid in Essigsäure übergeht, bildet sich ein aus Oktaedern bestehender Niederschlag des *d, l-Pentaacetylderivats.* Man saugt noch 24 Stunden ab und wäscht mit 50 proz. Essigsäure. Zur Reinigung löst man warm in Essigsäure und gibt zu der warmen filtrierten Lösung das gleiche Volumen Wasser. Man saugt die danach entstandenen Krystalle wieder ab, wäscht zuerst mit 50 proz. Essigsäure, dann der Reihe nach mit Wasser, Weingeist und Äther.

Die Mutterlauge des Pentaacetylderivats versetzt man mit 400—500 cm³ Wasser. Es entsteht dadurch eine schmierige Fällung, die nach 24 Stunden erhärtet und pulverisierbar wird. Man zerreibt sie fein mit der Mutterlauge und wäscht sie gründlich. Nachdem man die Substanz an der Luft getrocknet, löst man sie in warmem absolutem Alkohol. Daraus scheiden sich, besonders wenn man mit einem Glasstab rührt, die Nadeln des *α-Pentacetylderivates* ab. Man wäscht sie mit absolutem Alkohol und krystallisiert noch zweimal aus demselben Lösungsmittel. Die alkoholischen Mutterlaugen werden weitgehend im Vakuum konzentriert. Man dekantiert nach einigen Tagen von den noch ausgeschiedenen Nadeln ab. Man dampft die Mutterlauge im Vakuum zur Trockne, nimmt mit Eisessig auf und verdünnt fraktioniert mit Wasser. Es scheidet sich zuerst eine rote Verunreinigung aus. Wenn die Flüssigkeit nur noch rosa gefärbt ist, schüttelt man sie mit Tierkohle, filtriert und versetzt die filtrierte Lösung mit viel Wasser. Der Niederschlag = *β-Pentaacetyl-homonataloin* wird gewaschen und an der Luft getrocknet.

d, l-Pentaacetyl-homonataloin (zuerst als β- bezeichnet). Aus Weingeist oder 50 proz. Essigsäure Oktaeder, die, wenn aus warmer Essigsäure ausgeschieden, schwach gelbliche Krystalle sind, die sich von einem quadratischen Prisma abzuleiten scheinen. Ihre Enden sind häufig durch quadratische, der Basis des Oktaeders parallele Flächen ersetzt. Die aus Essigsäure durch Zusatz von Wasser ausgeschiedenen Krystalle sind farblos. F. 247° (korr.) unter Zersetzung. Die schwach gelbe Lösung in Eisessig wird rot, wenn man sie mehrere Stunden kocht. Optisch inaktiv in 1 proz. essigsaurer Lösung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, Äther, verdünnter Essigsäure, leicht löslich in warmem Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Das Verseifungsprodukt läßt sich durch fraktionierte Krystallisationen aufspalten in ein l-Homonataloin $[\alpha]_D = -149{,}7^0$ und ein Gemisch von d- und l-Homonataloin $[\alpha]_D = +63^0$ bis $+66{,}5^0$.

α-Pentaacetyl-homonataloin (zuerst als γ- bezeichnet). Aus absolutem Alkohol mehr oder minder feine prismatische Nadeln. F. 199—200°, $[\alpha]_D^{20} = -52{,}4^0$. (Lösung in Eisessig.) Unlöslich in Wasser, farblos oder schwach gelb in warmem Weingeist löslich; leicht löslich in Eisessig, schwer in Äther.

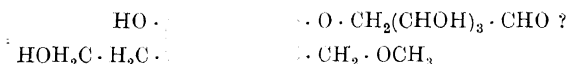
Verseifung ergibt Homonataloin.

β-Pentaacetyl-homonataloin (zuerst als δ- bezeichnet). Amorph, blaßgelb. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Essigsäure. Weingeist und Äther. $[\alpha]_D = -46{,}1^0$ und $-47{,}8^0$. Verseifung ergibt Homonataloin.

Nataloin (d-Arabinosid (?) eines 2,7-Dioxy-3-methyl-methoxy-anthrachinonäthanols (6) $C_{23}H_{24}O_{10}$ (?)

CO

HO · · O · $CH_2(CHOH)_3$ · CHO ?

$HOH_2C \cdot H_2C$ · · $CH_2 \cdot OCH_3$

CO

Kurze blaßgelbe Lamellen (aus Methanol).

$[\alpha]_D^{18-20^0} = -145^0$ (1 proz. Lösung in 60 proz. Weingeist).

Fast unlöslich in Wasser, auch in kochendem, und in Äther, leicht löslich in Essigäther, in Methanol weniger löslich als das Barbaloin. Löslich in Pyridin

sowie Salpetersäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Wird aus seinen Lösungen in Ätzalkalien durch Kohlensäure gefällt.

Farbenreaktionen wie die des Homonataloins (s. S. 997).

Wird in warmer alkalischer Lösung durch Natriumperoxyd in Methylnataloeemodin und eine Pentose gespalten.

Pentaacetyl-nataloine. Darstellung und Eigenschaften, soweit nicht angeführt, wie die der entsprechenden Verbindungen des Homo-nataloins.

d, l-Pentaacetyl-nataloin. F. 245° (unter Zersetzung). Fraktionierte Krystallisation des Verseifungsproduktes liefert einerseits ein mit dem natürlichen Nataloin identisches linksdrehendes Präparat, andererseits ein rechtsdrehendes ($[\alpha]_D$ = ca. + 63°) Gemisch von d- und l-Nataloin.

α-Pentaacetyl-nataloin. F. 198° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -53°$ (0,099 g Substanz in 15 cm³ absolutem Alkohol), $[\alpha]_D^{20} = -50°$ (1 proz. Lösung in Eisessig). Verseifung ergibt natürliches Nataloin.

β-Pentaacetyl-nataloin, $[\alpha]_D = -42{,}5-44{,}4°$. Verseifung ergibt natürliches Nataloin.

Glucoside des Rhabarbers.

Aufarbeitung des Rhabarbers nach Gilson (14).

(Das Acetonextrakt des Rhabarbers wird mit Äther versetzt.)

- **Niederschlag I** — Besteht hauptsächlich aus Oxymethyl-anthrachinon-glucosiden
- **Lösung II** — Der Äther wird abdestilliert und die acetonische Lösung mit Benzol versetzt
  - **Niederschlag III** — Wird mit Aceton behandelt
    - **Unlöslicher Rückstand** — Glucogallin
    - **Lösung VI**
  - **Lösung IV** — Man destilliert das Aceton und den größten Teil des Benzols ab
    - **Niederschlag VII** — Wird mit warmem Wasser behandelt
      - **Niederschlag IX** — Die acetonische Lösung wird mit Äther gefällt
        - **Niederschlag XI**
        - **Lösung XII** — Der Äther wird abdestilliert, der Rückstand in Aceton gelöst, die Lösung mehrmals mit Benzol gefällt
          - **Niederschläge XIII** — Werden mit Essigäther versetzt. Man erhält Krystalle von Tetrarin
          - **Lösung XIV**
      - **Lösung X** — Gibt durch Konzentrieren Catechin
    - **Lösung VIII** — Enthält hauptsächlich freie Oxymethyl-anthrachinone

Chrysophanein (Chrysophanol-Glucosid) $C_{21}H_{20}O_9$ und **Rheochrysin** (Rheochrysidin-Glucosid) $C_{22}H_{22}O_{10}$. *Darstellung* (Gilson [14]). 20 g mehrfach aus Methanol krystallisiertes Rheopurgarin (s. S. 1005) werden mit 1 1 2 proz. Sodalösung während 5 Tagen häufig zusammengeschüttelt. Man filtriert dann den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, erwärmt ihn ½ Stunde auf dem Dampfbad mit

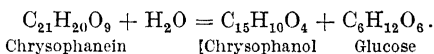
750 cm^3 Sodalösung auf 45—50°, läßt erkalten und filtriert am nächsten Tag. Diese ersten Operationen haben den Zweck, Emodin- und Rheinglucosid herauszulösen. Den unlöslichen Rückstand erhitzt man allmählich mit 2proz. Sodalösung auf 70°, hält die Mischung unter häufigem Schütteln $^3/_4$ Stunden bei dieser Temperatur und filtriert warm. Das bei dieser Behandlung Nichtgelöste behandelt man noch wiederholt in derselben Weise, indem man jedesmal jedes warm gewonnene Filtrat für sich beiseite stellt. Die Niederschläge, die diese Flüssigkeiten beim Erkalten ausscheiden, filtriert man, jeden für sich, ab und versetzt die Filtrate mit einem geringen Überschuß von Salzsäure, wodurch abermals unlösliche Niederschläge entstehen. Um die Trennung zu kontrollieren, hydrolysiert man durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure je eine kleine Probe der so erhaltenen unlöslichen Stoffe und bestimmt den Schmelzpunkt der Spaltungsprodukte. Man vereinigt einerseits die Niederschläge, deren Spaltungsprodukte bei 184—186° schmelzen, und andererseits diejenigen mit dem Schmelzpunkt der Spaltungsprodukte von 199—201°. Die ersteren finden sich ausschließlich in den durch Salzsäure niedergeschlagenen Stoffen, die letzteren in den in Soda unlöslichen und den beim Erkalten ausfallenden Stoffen. Die Niederschläge letzterer Art, die unter 199—201° schmelzen, werden vereinigt und einer neuen Behandlung mit Soda bei 70° unterworfen. Zuletzt krystallisiert man die „184—186°-Produkte“ aus Äthylalkohol und die „199—201°-Produkte“ aus Methanol.

a) Chrysophanein. Man erhält das Chrysophanein in reinem Zustand, indem man die Niederschläge, deren Spaltungsprodukte bei 184—186° schmelzen, aus 92proz. Weingeist so lange krystallisiert, bis sie kein Methoxyl mehr enthalten.

Eigenschaften. Feine gelbe geschmacklose Nadeln. F. bei raschem Erhitzen 248—249° (unter vorherigem Erweichen).

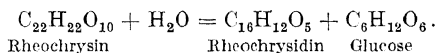
Die Löslichkeitsverhältnisse des Chrysophaneins ähneln denen des Rheopurgarins, nur daß Chrysophanein schwerer löslich ist. Pyridin ist das einzige organische Lösungsmittel, das es leicht löst. In Natronlauge mit rotbrauner Farbe löslich, unlöslich in Ammoniak und Soda.

Hydrolyse ergibt Chrysophanol und Glucose:

$$\underset{\text{Chrysophanein}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Chrysophanol}}{C_{15}H_{10}O_4} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

b) Rheochrysin. Der im Soda unlösliche Anteil des Rheopurgarins und die Niederschläge mit Spaltungsprodukten F. 199—201°, werden so lange aus Methanol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt der Spaltungsprodukte 204° (unkorr.) ist.

Eigenschaften. Gelbe geschmacklose Nadeln, deren Eigenschaften denen des Chrysophaneins sehr ähnlich sind. Ein Unterschied ist im Verhalten gegen Natronlauge, mit der das Rheochrysin sich rot färbt, ohne sich zu lösen.

Hydrolyse mit verdünnten Säuren ergibt Rheochrysidin und Glucose.

$$\underset{\text{Rheochrysin}}{C_{22}H_{22}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Rheochrysidin}}{C_{16}H_{12}O_5} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Primäres Frangulaglucosid von BRIDEL und CHARAUX (3b).

Darstellung. Frangularindenpulver wird rasch im Perkolator mit 96proz. Weingeist erschöpft. Man dampft die Flüssigkeit im Vakuum bei 40° zum Sirup ein und versetzt diesen mit absolutem Alkohol. Das so erhaltene gelbe Pulver wäscht man mit Alkohol und trocknet es dann über Schwefelsäure. Ausbeute 10%.

Eigenschaften. Gelbes, süßlich schmeckendes amorphes Pulver, das 0,425% Asche und 5,84% flüchtige Stoffe (?) enthält. Hydrolyse durch Kochen mit

5proz. Schwefelsäure liefert 40,32 % eines hauptsächlich aus Emodin bestehenden Niederschlags und ein Gemisch aus 1 Mol. Rhamnose und 2 Mol. Glucose.

Hydrolyse durch Rhamnodiastase liefert 26,52 % eines orangefarbenen Niederschlags, der in der Hauptsache aus Frangulin besteht und außerdem ein wenig Emodin und ein Anthrachinonderivat $C_{17}H_{12}O_4$ enthält.

Die noch gefärbte Flüssigkeit enthält Glucose (2 Mol. auf 1 Mol. Frangulin), einen durch verdünnte Schwefelsäure aufspaltbaren Zucker und Glucoside, die durch verdünnte Schwefelsäure ebenso aufgespalten werden, wie das primäre Glucosid. Das ursprüngliche Glucosid wird schon durch kochenden Weingeist teilweise gespalten[1].

Frangulin[2] (Frangulaemodin-glucosid) $C_{21}H_{20}O_9$. *Darstellung* (nach P. SCHWABE [43f]). Die grobgepulverte Rinde wird im MOHRschen Extraktionsapparat vermittels Äther vom Fett befreit und nach Entfernung des Äthers mit 98proz. Weingeist extrahiert. Das dickliche weingeistige Extrakt wird in dem mehrfachen Gewicht Wasser verteilt und in einzelnen Anteilen so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser fast farblos erscheint. Aus den vereinigten Ausschüttelungen wird der Äther abdestilliert. Aus der konzentrierten 24 Stunden beiseite gestellten Flüssigkeit scheidet sich das Frangulin ab.

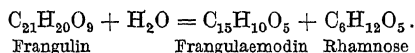
Ausbeute aus älterer Rinde ca. 0,04 %; aus frischer Rinde läßt sich kein Frangulin gewinnen.

Eigenschaften. Kleine, mikroskopische, beim langsamen Ausscheiden (aus Eisessig) oft morgensternartig gruppierte Nädelchen. F. 228—230°. Erhitzt man über den Schmelzpunkt, so bildet sich ein Sublimat von Emodin.

Fast unlöslich in Wasser und Äther, leichter löslich in siedendem Chloroform, Benzol und Weingeist, reichlich löslich in heißem Eisessig. Löslich in den heißen Lösungen von Kalium- und Natriumcarbonat, nicht in der von Ammoncarbonat. Die Lösungen in Kali- und Natronlauge zersetzen sich allmählich. Sämtliche alkalische Lösungen sind dunkelkirschrot gefärbt und lassen mit Säuren das Frangulin wieder ausfallen.

Aus der weingeistigen Lösung wird das Glucosid durch Bleiessig gefällt. Mit Metallhydroxyden entstehen gefärbte Lacke.

Wird durch Erhitzen mit 20proz. Schwefelsäure in Frangulaemodin und Rhamnose gespalten.

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Frangulaemodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Wirkt nur schwach abführend.

Um das gesamte, nicht nur das vorgebildete Frangulin aus Frangularinde herzustellen, ziehen BRIDEL und CHARAUX (39) die Wirkung eines vorhandenen Enzymes heran:

Man mischt die gepulverte Frangularinde mit der vierfachen Menge Wasser. Nach 12 Stunden saugt man ab und trocknet dann bei 30°. Durch die folgende 12stündige Perkolation mit Äther erhält man als Absatz aus dem Äther 45 g Roh-Frangulin aus 1 kg Rinde. Zur Reinigung krystallisiert man es zuerst aus 95proz. Weingeist, dann aus Amylalkohol und zuletzt aus einem Gemisch von 2 Raumteilen Pyridin und 1 Raumteil Wasser.

Eigenschaften. Orangegelbes, seidenglänzendes aus spindelförmigen Krystallen bestehendes Pulver.

[1] Nach den von den Verfassern angegebenen Eigenschaften kann ihr primäres Frangulaglucosid nicht als chemisches Individuum anerkannt werden.

[2] Ist wahrscheinlich in der Frangularinde nicht vorgebildet, sondern entsteht aus Glucofrangulin (s. S. 1001) oder AWENGS primärem Glucosid.

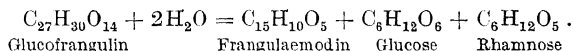
$C_{24}H_{20}O_9 . H_2O$ $[\alpha]_D = -134^0$, 40 (0,05proz. Lösung in 80proz. Essigsäure). F. im Block Maquenne $+ 246^0$. Erleidet bei 197^0 eine Farbenänderung und schmilzt dann bei 249^0. Reduzierende Wirkung (Verfahren Bertrand) = 0,348 Glucose. Hydrolyse in 66proz. Ameisensäure bei Gegenwart von 3% Schwefelsäure ergibt völlige Spaltung.

Glucofrangulin (Frangulinglucosid, Frangulaemodin - rhamnoglucosid) $C_{27}H_{30}O_{14} + H_2O$. *Darstellung* (CASPARIS und MAEDER [5]). Man perkoliert Frangularinde mit verdünntem Weingeist und destilliert den Weingeist ab. Die wäßrige Flüssigkeit wird mit Chloroform ausgeschüttelt und dann völlig eingedampft. Man löst den Rückstand in der vierfachen Menge eines Gemisches gleicher Teile von Methanol und Wasser und ergänzt noch mit so viel Wasser, daß die Gesamtflüssigkeit das 20fache des Rückstandes beträgt. Die Lösung wird zunächst mit dem siebenten Teil einer Bleiacetatlösung (250 g auf 1000 cm^3) versetzt. Das Filtrat des Bleiniederschlags wird mit Bleiessig (ungefähr ebensoviel) gefällt. Den hellorangeroten Niederschlag läßt man in einer großen Flasche gut absetzen, hebert die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab und schüttelt mit destilliertem Wasser durch. Beginnt der Niederschlag nach öfterem Waschen mit Wasser in Lösung zu gehen, so bringt man ihn auf ein Filter und läßt möglichst vollständig abtropfen. Man zerteilt ihn dann in Methanol, zersetzt mit Schwefelwasserstoff, erwärmt und filtriert heiß vom Bleisulfid ab, das dann noch wiederholt mit Methanol extrahiert wird. Die Auszüge werden vereinigt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Man reinigt das Produkt, indem man es in heißem absolutem Alkohol löst, heiß filtriert und unter beständigem Schütteln und Wasserkühlung abkühlen läßt. Das so erhaltene Produkt ist nicht vollständig rein, sondern anscheinend noch mit Glucosiden des Chrysophanols und Emodinmethyläthers verunreinigt. Ausbeute 6—7%.

Eigenschaften. Helloranges aus amorphen Kügelchen bestehendes Pulver, das bei 175^0 zusammensintert und bei 215^0 schmilzt.

Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Eisessig, 45proz. Weingeist und Pyridin, schwerer in absolutem Alkohol und den höheren Alkoholen. Sehr schwer löslich in Aceton und Essigäther, unlöslich in Benzol, Petroläther, Chloroform, Äther, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Benzin und Xylol.

Durch Kochen mit wäßriger 5proz. Schwefelsäure erfolgt Hydrolyse zu Frangulaemodin, Glucose und Rhamnose.

$$\underset{\text{Glucofrangulin}}{C_{27}H_{30}O_{14}} + 2H_2O = \underset{\text{Frangulaemodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Wirkt stark abführend.

Glucochrysaron (Chrysaronglucosid) $C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O$. *Darstellung* (O. HESSE [15]). Feingepulverte Rhapontikwurzel wird am Rückflußkühler erst mit Äther, dann mit Aceton extrahiert. Von den mit letzterem erhaltenen gelblichweißen Krystallen wird abfiltriert und die Extraktion mit der davon getrennten Acetonlösung noch 4—5 Stunden fortgesetzt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine gelatinöse Substanz aus, die zuerst mit heißem Benzol behandelt und dann wiederholt aus heißem Weingeist krystallisiert wird.

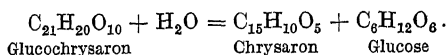
Das so dargestellte Glucosid ist mit ein wenig seines Methyläthers verunreinigt.

Eigenschaften. Kleine durchscheinende gelbe Kugeln, nach dem Trocknen unansehnliche braunschwarze Brocken, die sich zu gelbem Pulver zerreiben lassen. F. in der Originalarbeit nicht angegeben.

Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, zum Unterschied von der frisch aus ihren Lösungen abgeschiedenen Substanz auch in heißem Weingeist oder heißem Aceton nur schwer löslich. Leicht in Kali- oder Natronlauge mit purpurner Farbe löslich, weniger leicht in einer Lösung von Natriummonobicarbonat.

Die weingeistige Lösung reagiert neutral, schmeckt bitter und gibt mit wenig Ferrichlorid eine braunrote Färbung, mit Bariumhydroxyd eine Fällung von braunroten Flocken.

Kocht man es kurz mit der 60fachen Menge 5% Schwefelsäure enthaltenden 80proz. Weingeistes, so spaltet es sich in d-Glucose und Chrysaron.

$$\underset{\text{Glucochrysaron}}{C_{21}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Chrysaron}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Beim Erkalten scheidet sich das Chrysaron fast vollständig ab und wird durch Umkrystallisieren aus heißem Weingeist gereinigt.

Morindin (Morindonglucosid, Glucosid des 1, 2, 5-Trioxy-6-methyl-anthrachinons) $C_{27}H_{30}O_{15}$. *Darstellung.* ANDERSON (1) stellte das Morindin so dar, daß er die Wurzelrinde von Morinda citrifolia L. wiederholt mit dem sechsfachen Gewicht Weingeist auskochte und heiß filtrierte. Die erste Auskochung setzte einen braunen flockigen Niederschlag ab, der aus Morindin und etwas rotem Farbstoff bestand. Aus den folgenden Auszügen schied sich das Morindin immer reiner, zuletzt in kleinen gelben Krystallnadeln ab. Sie wurden erst aus 50proz. Weingeist, dann aus schwach mit Salzsäure angesäuertem Weingeist umkrystallisiert.

OESTERLE [39] krystallisiert die vereinigten Ausscheidungen so lange aus 50proz. Weingeist um, bis das jeweils sich ausscheidende Rohmorindin ohne Rückstand in 50proz. Weingeist löslich ist und zuletzt aus 70proz. Weingeist.

Man kann schließlich die Darstellung des Morindins nach OESTERLE und TISZA (39) auch in folgender Weise vornehmen. Die Rinde wird mit der zehnfachen Menge einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure maceriert. Die Extraktion wird mit neuen Mengen wäßriger schwefliger Säure so lange wiederholt, bis die Auszüge nur noch schwach gefärbt sind. Zuletzt wird die Rinde mit Wasser ausgekocht und ausgepreßt. Die vereinigten Auszüge werden mit Schwefelsäure (5 cm^3 aufs Liter) versetzt und 3 Stunden auf 50—60° erwärmt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich gelbe Flocken aus und werden aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert.

Eigenschaften. Aus 70proz. Weingeist krystallisiert Morindin in feinen konzentrisch angeordneten, hellgelben, schwach bitter schmeckenden Nadeln. Eine heißgesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dichten Krystallbrei, der nach dem Absaugen zu einer dünnen schwefelgelben, seidenglänzenden Haut zusammentrocknet. Beim Erkalten wäßriger Lösungen scheidet es sich meist als gallertige Masse aus.

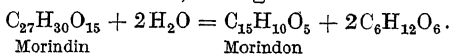
Beginnt im Capillarröhrchen bei 235° zu sublimieren und schmilzt bei 245° zu einer braunroten Flüssigkeit, welche bei 247° siedet. Die sich dabei entwickelnden braunroten Dämpfe kondensieren sich zu langen Nadeln; im Röhrchen bleibt eine voluminöse Kohle zurück.

Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Xylol und Pyridin, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, wenig löslich in verdünntem und noch weniger in absolutem Alkohol.

In konzentrierter Schwefelsäure mit purpurroter, in Salzsäure mit gelber, in Salpetersäure mit dunkelbrauner Farbe löslich. In Alkalien löst sich Morindin sehr leicht zu rotgefärbten Lösungen.

Aus wäßrigen oder weingeistigen Lösungen wird Morindin durch alkalische Erden, Bleiessig und Aluminiumsalze in voluminösen Flocken als roter Lack ausgefällt.

Reduziert weder FEHLINGsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Morindin in Morindon und Zucker (nicht näher bekannter Art) zerlegt.

$$\underset{\text{Morindin}}{C_{27}H_{30}O_{15}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Morindon}}{C_{15}H_{10}O_5} + 2\,C_6H_{12}O_6 .$$

Nonacetyl-Morindin $C_{27}H_{21}O_{15}(CH_3CO)_9$. Zur Darstellung wird die konzentrierte Lösung des Morindins in Pyridin einige Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht. Man gießt in heißes Wasser und krystallisiert die ausgeschiedenen gelben Flocken aus verdünnter Essigsäure.

Aus verdünnter Essigsäure kurze, dicke hellcitronengelbe Nadeln, aus einem Gemisch von Pyridin und Wasser orangegelb gefärbte Nadeln. F. 236°. Leicht löslich in Weingeist, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther, Eisessig und Pyridin, weniger leicht in Methanol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Nach SIMONSEN erhält man ein Oktacetyl-morindin durch zweistündiges Kochen von Morindin mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Pyridin. Aus verdünnter Essigsäure schwefelgelbe Nadeln. F. 239—240°. Wahrscheinlich mit obigem identisch.

Nonobenzoyl-Morindin $C_{27}H_{21}O_{15}(C_6H_5CO)_9$. Die Lösung des Morindins in Pyridin wird mit Benzoylchlorid versetzt und das überschüssige Benzoylchlorid durch verdünntes Ammoniak zersetzt. Das in verdünntem Ammoniak unlösliche Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Chloroform gelöst und aus der Chloroformlösung mit Petroläther ausgeschieden.

Zur Beseitigung der Benzoesäure wurden diese Operationen öfters wiederholt und schließlich das ausgeschiedene Morindinbenzoat mit siedendem Äther ausgezogen. Die endgültige Krystallisation erfolgte durch freiwilliges Verdunstenlassen einer essigätherischen Lösung, wobei die am Boden des Gefäßes ausgeschiedenen reinen Krystalle von den an den Wänden ausgeschiedenen weniger reinen mechanisch getrennt wurden.

Kurze, derbe, schwach gelb gefärbte Nadeln. F. 186°. Leicht löslich in Essigäther, Benzol, Chloroform, Toluol, Xylol, sehr wenig in Äther, Weingeist, Petroläther, unlöslich in Wasser.

Peristaltin $C_{14}H_{18}O_8$ (?). *Darstellung* aus der Sagradarinde nach DRP. 207550 der Gesellschaft für chemische Industrie Basel.

Wäßrige oder weingeistige Extrakte der Rinde von Cascara sagrada werden so lange mit Bleiacetat und Bleiessig versetzt, als noch Fällung erfolgt. Man filtriert und wäscht den Filterrückstand mehrfach mit Wasser nach. Zu dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrat setzt man überschüssigen Bleiessig und Ammoniak, wodurch der wirksame Stoff nahezu quantitativ gefällt wird. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Schwefelblei abfiltrierte wäßrige Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Eigenschaften (nach der Beschreibung der Gesellschaft für chemische Industrie Basel). Gelbes bis gelbbräunliches hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Benzol, Äther und Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich.

Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung. Wird aus seiner wäßrigen Lösung nicht durch Bleiessig gefällt und gibt in der BORNTRÄGERschen Reaktion eine farblose bis strohgelbe ammoniakalische Lösung. Wird durch Behandlung mit Alkalien zersetzt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein brauner Körper und ein Zucker. Destillation mit Zinkstaub ergibt weder Anthracen noch einen flüchtigen Anthracenabkömmling.

Nach TSCHIRCH und MONIKOWSKI (44 b) ist Peristaltin ein Gemisch, das u. a. 20% vergärenden Zucker und ein Glucosidgemisch enthält, das bei der Hydrolyse einerseits Rhamnose, andererseits Cascarol, Chrysophanol und Emodinmonomethyläther liefert.

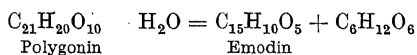
Dagegen hat HAUSER (14 b) beobachtet, daß Peristaltin, mit 5proz. Boraxlösung erhitzt, eine grün fluorescierende Flüssigkeit gibt und hat daraus geschlossen, daß Peristaltin ein Glucosidgemisch der entsprechenden Anthranole ist. Wahrscheinlich ist das Peristaltin ein Gemisch von Anthranol- und Anthrachinonglucosiden, da die durch Boraxspaltung erhaltenen Aglucone die TUNMANNsche Anthranolreaktion nicht eindeutig und eine schwache BORNTRÄGER-Reaktion geben.

Polygonin (Emodinglucosid) $C_{21}H_{20}O_{10}$. *Darstellung.* Die zerkleinerten unterirdischen Teile von Polygonum cuspidatum SIEB. et ZUCC. werden zweimal

6 Stunden lang mit der zehnfachen Menge Weingeist gekocht und die Flüssigkeit zu kleinem Volumen eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt und nach dessen Abtrennung mit Barytwasser versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nahezu farblos ist. Das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert, mit Kochsalz versetzt und mit viel Essigäther ausgeschüttelt. Beim Konzentrieren des Essigätherauszugs und noch beim Abkühlen scheidet sich ein brauner gelatinöser Niederschlag aus. Nach Auswaschen mit Essigäther und Abpressen wird er in kochendem Weingeist gelöst, nachdem man vorher die Masse mit dem Lösungsmittel zu einem dünnen Crem verteilt hatte. Dampft man die Lösung zu einem kleinen Volumen ein und läßt abkühlen, so scheidet sich zunächst eine gelatinöse Masse aus; man filtriert, sobald sie sich abgeschieden, rasch ab und erhält aus dem Filtrat Krystalle, die man aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält noch mehr davon, wenn man die gelatinöse Masse in kochendem Weingeist löst und wieder in derselben Weise behandelt.

Eigenschaften. Glänzende Masse aus orangegelben Nadeln, die nach Erweichen bei 200° bei 202°—203° schmilzt. Aus seiner Lösung in kochendem Weingeist, in dem es nur wenig löslich ist, setzt sich das Glucosid bei rascher Abkühlung gelatinös ab, bei langsamer Abkühlung entstehen haarähnliche Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser und Essigäther, fast unlöslich in Äther. Mit kalten verdünnten Alkalien oder Barytwasser entstehen orangerote Lösungen. Durch Zusatz von weingeistiger Kalilauge zur kochenden weingeistigen Lösung erhält man die Kaliumverbindung als rote flache mikroskopische Nadeln. Durch Zusatz von Bleiacetat zu der weingeistigen Lösung erhält man die Bleiverbindung als ein in kochendem Wasser ein wenig lösliches orangerotes amorphes Pulver.

Durch Erhitzen der mit ein wenig Salzsäure versetzten Lösung des Polygonins in 60proz. Weingeist entstehen Frangula- (Rhabarber-) Emodin und eine Hexose.

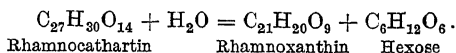
$$\underset{\text{Polygonin}}{C_{21}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + C_6H_{12}O_6$$

Die bei der Reinigung des Polygonins erhaltene gelatinöse Masse enthält *das Glucosid eines Emodin-Mono-methyläthers*, über das nichts Näheres bekannt ist.

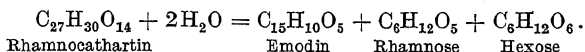
Rhamnocathartin (Rhamnoxanthin-glucosid) $C_{27}H_{30}O_{14} + {}^1/_2H_2O$. *Darstellung* (WALIASCHKO und KRASSOWSKY [45c]). Grobgepulverte Früchte von Rhamnus cathartica L. werden mit Äther ausgezogen. Der Äther wird verdampft und der Rückstand vom Öl durch Absaugen und Waschen mit Petroläther befreit. Das zurückbleibende hellgelbe amorphe Pulver wird mit Methanol ausgezogen; der darin schwerer lösliche Anteil scheidet bei Abkühlen und Konzentrieren der Lösung goldgelbe Körnchen aus, die durch fraktionierte Krystallisation aus Essigäther zuerst Jesterin (s. S. 1011), dann Rhamnocathartin und zuletzt Emodinanthranol (s. S. 1031) liefern.

Aus 6 kg alten Früchten wurde 0,2 g Rhamnocathartin erhalten.

Eigenschaften. Aus Essigäther in glänzenden gelblichen cholesterinähnlichen Täfelchen, aus Weingeist Kügelchen, die aus Nadeln bestehen. F. 236°. Schwer löslich in Methanol, löslich in Kalilauge. Die weingeistige Lösung dunkelt und wird schnell kirschrot. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Gibt allmählich die BORNTRÄGERsche Reaktion. Die Lösung in Kalilauge 1 : 2 gibt nach Schütteln und $1^1/_2$stündigem Stehen mit Säure versetzt einen Niederschlag, der, in Essigäther gelöst, beim Konzentrieren und Abkühlen Rhamnoxanthin ausscheidet. Dampft man die Mutterlauge ein und zieht den trockenen Rückstand mit Benzol aus, dann geht noch Rhamnoxanthin in Lösung, das

nach Vertreiben des Benzols aus Essigäther umkrystallisiert werden kann. Die Zersetzung durch Lauge erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Rhamnocathartin}}{C_{27}H_{30}O_{14}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnoxanthin}}{C_{21}H_{20}O_9} + \underset{\text{Hexose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Hydrolyse des Rhamnocathartins mit 12proz. Salzsäure ergibt Emodin, Rhamnose und eine Hexose:

$$\underset{\text{Rhamnocathartin}}{C_{27}H_{30}O_{14}} + 2H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Hexose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Rhamnoxanthin (Emodinrhamnosid) $C_{21}H_{20}O_9 + H_2O$. *Darstellung* (WALIASCHKO und KRASSOWSKY [45c]). Die grobgepulverten Früchte von Rhamnus cathartica L. werden 24 Stunden mit Wasser maceriert. Nach Auspressen wird die Extraktion im ganzen etwa fünfmal wiederholt, bis das Wasser höchstens schwachgelbe Farbe annimmt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit der fünffachen Menge Äther ausgeschüttelt und dies nach Abtrennung des Äthers wiederholt. Während dieser 3 Monate fortgesetzten Operation scheidet sich an den Wänden des Gefäßes ein in der oberen Zone ausgesprochen gelber, am Boden gelbbrauner Niederschlag ab, der zuerst bei 30—40° getrocknet, dann mit Petroläther ausgezogen und zuletzt in heißem Weingeist gelöst wird. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende goldgelbe Krystalle von Rhamnoxanthin ab. Weitere Mengen scheiden sich ab, wenn man die Flüssigkeit auf die Hälfte einengt.

Die mit Äther ausgeschüttelte wäßrige Flüssigkeit wird noch mit Essigäther geschüttelt, der neben anderen Stoffen noch Rhamnoxanthin aufnimmt. Gesamtausbeute an Rhamnoxanthin 0,05%.

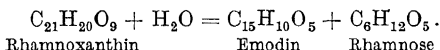
Das Rhamnoxanthin wird aus Weingeist und Essigäther krystallisiert, dann noch aus Weingeist und Methanol.

Eigenschaften. Kleine nadelförmige rote oder goldgelbe Krystalle oder Platten. F. 243°.

Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Weingeist, Äther und Essigäther, Benzol, Toluol und Methanol, leichter in Essigsäure und leicht in Ätzalkalien.

Die weingeistige Lösung gibt mit weingeistiger Lösung von Kupferacetat zuerst eine himbeerrote Flüssigkeit, dann roten amorphen Niederschlag. Mit Barytwasser kirschrote Färbung der Flüssigkeit, dann Niederschlag derselben Farbe. Mit Ferrichlorid dunkelrotbraune Färbung. FEHLINGsche Lösung und Silbernitratlösung werden bei Erhitzen reduziert.

Soll schon bei langsamer Krystallisation aus Weingeist unter Bildung von Emodin zerfallen. Wird durch Säuren in Emodin und Rhamnose gespalten.

$$\underset{\text{Rhamnoxanthin}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Tetraacetyl-Rhamnoxanthin $C_{21}H_{16}O_9(CH_3CO)_4$. Wird durch 10—15 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten (bei zu langer Acetylierung entsteht Acetylemodin). Man krystallisiert aus Eisessig.

Blaßgelbe mikroskopische Nadeln. F. 146—149°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in wäßrigen Alkalien.

Rheopurgarin[1]. Rheopurgarin ist der von GILSON (14) entdeckte Glucosidkomplex des Rhabarberrhizoms, bestehend aus Chrysophanein, Rheochrysin, Emodinglucosid und Rheinglucosid.

Darstellung (GILSON [14]). Man übergießt Rhabarberpulver in einem Perkolator mit der genügenden Menge eines Gemisches von 5 Raumteilen Methanol

[1]) Das Rheopurgarin ist nach E. SIEGRIST (Diss. Basel 1932) ein Gemisch, wie auch schon TUTIN und CLEWER vermuteten.

und 95 Teilen Äther. Am nächsten Tag läßt man die Flüssigkeit ab und ersetzt sie durch neues Lösungsmittel, indem man dafür sorgt, daß das Pulver beständig durch die Flüssigkeit überdeckt ist. Das Abgelassene destilliert man ab und konzentriert zum dünnen Sirup. Diese Extraktionen werden in derselben Weise wiederholt, bis man bemerkt, daß die Extraktmenge abnimmt. Man setzt dann die Extraktion mit Gemischen von steigendem Methanolgehalt, den man jeweils um 5% bis zu 40% vermehrt, fort, bis jedesmal die Extraktmenge sichtlich abnimmt. Wenn nach einer Anzahl von Extraktionen ein gelbes Pulver in der konzentrierten Flüssigkeit auftritt, destilliert man von da an unter vermindertem Druck weiter. Zuletzt filtriert man die Krystalle ab, wäscht sie vollständig erst mit einem Gemisch von 25 Teilen Methanol und 75 Teilen Äther, dann mit reinem Äther und trocknet sie bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator.

Eigenschaften. Rheopurgarin ist ein gelbes, aus Nädelchen bestehendes, geruchloses, bitterschmeckendes Pulver.

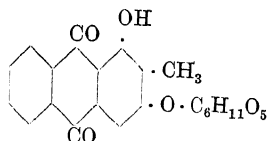
Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in absolutem Alkohol und Methanol, besser in den heißen Flüssigkeiten, leicht in heißem verdünnten Äthylalkohol und Methanol, am besten in Pyridin. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, sehr wenig in Aceton und kaltem Essigäther. Leicht löslich in Ameisensäure, gut in heißer Essigsäure, besonders in 80proz., ferner in konzentrierten heißen Lösungen von Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure und Gallussäure und löst sich auch in Lösungen von Glucogallin und Tannin. Setzt man eine wäßrige Lösung des letzteren zu einer Lösung von Rheopurgarin, so bildet sich ein Niederschlag, der im Überschuß des Reagens löslich ist.

In konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe löslich. Die Lösung in Salzsäure trübt sich bald unter Freiwerden von Oxymethyl-anthrachinonen. Mit intensivroter Farbe in Ätzalkalien, Ammoniak und Soda löslich, in letzterer nur unvollständig, und die Lösung beginnt bald sich zu trüben.

Wirkt in Gaben von 0,4—0,5 g abführend.

Die Hydrolyse mit einem Gemisch gleicher Teile Weingeist und 3proz. Schwefelsäure ergibt Chrysophanol, Rheochrysidin, Emodin, Rhein und Glucose.

Rubiadinglucosid (3 - β - Glucosidoxy - 1 - hydroxy - 2 - methyl - anthrachinon $C_{21}H_{20}O_9$ =

OH
CO
$\cdot CH_3$
$\cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$
CO

Darstellung (SCHUNCK und MARCHLEWSKI [43]). Ein heiß bereiteter wäßriger Auszug der Krappwurzel wird mit einem Überschuß von Bleiacetat versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlag mit einem Überschuß von Ammoniak. Der dadurch entstehende rote Niederschlag wird leicht mit Wasser gewaschen und mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der Überschuß der letzteren wird mit Bleicarbonat entfernt, die Flüssigkeit filtriert und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Das gelbe Filtrat wird etwa auf die Hälfte eingedampft und nach Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure einige Zeit gekocht. Der dadurch entstehende grüne Niederschlag wird ausgewaschen, dann mit kochendem Weingeist behandelt; zu der heiß filtrierten weingeistigen Flüssigkeit setzt man eine weingeistige Lösung von Bleiacetat hinzu. Man filtriert, dampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser, um das überschüssige Bleiacetat zu lösen. Man filtriert, wäscht und behandelt den Rück-

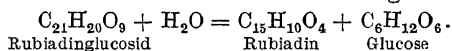
stand mit kochendem Barytwasser. Während Rubiadinbarium in Lösung geht und beim Erkalten auskrystallisiert, bleibt auf dem Filter die Bariumverbindung des Glucosids. Man zersetzt sie mit verdünnter Salzsäure, wäscht aus und löst den Rückstand in heißem Weingeist. Das Rubiadinglucosid krystallisiert beim Erkalten aus.

Die Art der Darstellung läßt darauf schließen, daß das Rubiadinglucosid nicht im Krapp vorgebildet ist, sondern durch Zersetzung eines komplizierteren Glucosids entsteht.

Eigenschaften. Gelbe aus Nadeln bestehende Masse, die um 270° schmilzt. Im Reagensglas erhitzt, entwickelt sie den Geruch nach verbranntem Zucker, während gleichzeitig ein krystallinisches Sublimat von Rubiadin entsteht.

Schwer löslich in kochendem Wasser, besser in Weingeist und Äther, noch mehr in kochendem Eisessig, aus dem es beim Abkühlen in gelben Nadeln krystallisiert. In konzentrierter Schwefelsäure zu roter Lösung löslich, ebenso in kochender Kalilauge; beim Abkühlen bildet sich dann eine gelatinöse karmoisinrote Masse, in der sich nach einiger Zeit lange Nadeln bilden. In Kaliumcarbonatlösung, auch in kochender, fast unlöslich; mit kochendem Barytwasser bildet es eine dunkelrote Verbindung, von der nur wenig in Lösung geht. Auch in Kalkwasser ist es nahezu unlöslich. Die weingeistige Lösung verändert sich nicht mit weingeistiger Bleiacetatlösung, gibt aber mit weingeistiger Cupriacetatlösung einen roten Niederschlag.

Hydrolyse mit kochenden verdünnten Säuren ergibt Rubiadin und Glucose.

$$\underset{\text{Rubiadinglucosid}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Rubiadin}}{C_{15}H_{10}O_4} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Über eine Synthese des Rubiadinglucosides s. JONES, E. TH. u. ALEXANDER ROBERTSON (16a).

Tetraacetyl-Rubiadinglucosid $C_{21}H_{16}(CH_3CO)_4O_9$. *Darstellung.* Eine Lösung von 2,5 g Rubiadin in einer Mischung von 20 cm³ 2,8proz. Natronlauge und 20 cm³ Aceton wird mit einer Lösung von 4 g α-Acetobromglykose in 10 cm³ Äther 12 Stunden lang geschüttelt. Dann setzt man unter Umschütteln eine Lösung von 5 g Ätzkali in 5 cm³ Wasser und noch 3,5 g der Bromverbindung hinzu. Am nächsten Tag säuert man mit Essigsäure an, verdünnt mit 100 cm³ Wasser und läßt den Äther freiwillig verdunsten. Die abgeschiedene gelbe Masse wird nach Abwaschen mit Wasser in kochendem Eisessig gelöst. Nach 4 Stunden filtriert man das abgeschiedene unveränderte Rubiadin ab und gießt das Filtrat in 300 cm³ Wasser von 50°. Man krystallisiert den Niederschlag mehrmals aus Weingeist um.

Dünne gelbe Nadeln. F. 230°. Schwer löslich in kaltem Weingeist, mäßig in Eisessig. Gibt mit weingeistiger Natronlauge eine rote Lösung.

Verseifung des Tetraacetyl-Rubiadin-Glucosids. Eine Suspension von 0,5 g Tetraacetyl-Glucosid in 40 cm³ warmem Methanol wird bei 55° 20 Minuten mit 20 cm³ 5proz. wäßriger Natronlauge behandelt. Die noch warm mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das Glucosid als gelbe Krystalle aus. Aus Weingeist umkrystallisiert bildet es dünne gelbe Nadeln F. 270—271°.

3-O-Tetra-acetyl-β-glucosidoxy-1-Methoxy-2-Methylanthrachinon $C_{30}H_{30}O_{13}$.

Man erhitzt 3 g Silberoxyd und 3 cm³ Methyljodid mit einer Lösung von 0,6 g Tetra-acetyl-glucosid in 30 cm³ Aceton 3 Stunden am Rückflußkühler. Die vom Silberjodid abfiltrierte Flüssigkeit wird im Vakuum eingedampft. Der aus Methanol krystallisierte Rückstand gab blaßgelbe dünne Stäbe. F. 185°.

Eine Suspension von 0,3 g dieses Äthers in einer Mischung von 16 cm³ Methanol und 8 cm³ konzentrierter Salzsäure wurde 2 Stunden am Rückfluß

erhitzt. Nach 3/4 Stunden begann sich das *1-O-Methylrubiadin* auszuscheiden. Man setzt 20 cm³ Wasser hinzu und krystallisiert den nach dem Erkalten ausgeschiedenen Körper aus Weingeist. F. 291°. Zweistündiges Azetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin gibt die *3-Acetylverbindung*, die aus Methanol in gelben Nadeln F. 174° krystallisiert.

Pentaacetyl-Rubiadinglucosid $C_{21}H_{15}O_9(CH_3CO)_5$. *Darstellung.* Das Glucosid wird mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht und der Überschuß an ersterem durch Weingeist zersetzt. Nachdem der größte Teil des Essigäthers durch Abdampfen vertrieben, gießt man in Wasser. Der hellgelbe Niederschlag wird aus Weingeist krystallisiert. F. 237°.

Diese Verbindung kann auch aus dem Tetraacetyl-Rubiadinglucosid durch 2½stündige Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin gewonnen werden. *1,3-O-Okta-acetyl-β-diglusidoxy-2-Methylanthrachinon* $C_{43}H_{40}O_{22}$.

2 g trockenes „aktives" Silberoxyd mischt man unter Umrühren mit einer dicken Paste von 0,5 g Rubiadin, 3 g O-Tetra-acetyl-α-glucosidylbromid und 4 cm³ frisch destilliertem Chinolin. Man rührt 15 Minuten und bringt dann auf 2 Stunden in einen Exsiccator. Die dunkelbraune Paste wird 2 Minuten mit 70 cm³ kochendem Eisessig digeriert. Man setzt Tierkohle hinzu und filtriert. Das fast farblose Filtrat wird in 200 cm³ Wasser von 50° gegossen. Das ausgeschiedene Diglucosid bildet nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Weingeist und Eisessig Scheiben oder blaßgelbe dünne Nadeln F. 248°.

Glucosennin $C_{22}H_{18}O_8$*. *Darstellung* (TSCHIRCH und HIEPE [45 b]). Die Sennesblätter werden in großen Perkolatoren mit ganz verdünntem Ammoniak in der Kälte so lange extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt abläuft. Die vereinigten Auszüge werden mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird vollständig ausgewaschen und getrocknet. Dann wird er im Soxhlet mit starkem Alkohol vollkommen erschöpft. Der weingeistige Auszug wird zur Trockne gebracht und mit Äther im Soxhlet ausgezogen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand wird mit Toluol ausgekocht, in dem sich Chrysophanol und Emodin lösen. Das in Toluol Unlösliche wird in Weingeist gelöst und daraus mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wird noch feucht in Weingeist gelöst und mit Blutkohle einige Minuten gekocht. Das Filtrat wird bis zur Trübung mit Wasser versetzt und dann wieder erwärmt, bis die Lösung klar ist. Daraus scheidet sich das Glucosennin aus.

Eigenschaften. Kleine körnige Krystalle.

Die rote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erhitzen dunkelbraun; bringt man 1 Tropfen davon in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so wird die Flüssigkeit schön violett.

FEHLINGsche Lösung wird erst reduziert, wenn man vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht hatte.

Sennaglucosid. *Darstellung.* Soll nach DRP. 214805 erfolgen; dieses liefert indes nur gereinigte Extrakte.

Eigenschaften. Gelbliches amorphes, leichtes, hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, schwer löslich in starkem; wenig löslich in Eisessig, unlöslich in Aceton, Ligroin, Petroläther, Essigäther, Benzol, Toluol, Äther, Chloroform. Reduziert in der Hitze FEHLINGsche Lösung. Fällbar aus der wäßrigen Lösung durch Bleiessig, auch mit verdünnter Schwefelsäure. Erwärmt man Sennaglucosid mit Schwefelsäure, gießt in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so tritt eine schmutzige braungrüne Färbung ein.

Das Glucosid eines Tetrahydro-dioxy-dimethylanthrachinons soll nach TSCHIRCH und CHRISTOFOLETTI (45 a) in der Rhaponticwurzel vorkommen, da sie Glucose und das erwähnte Aglucon erhielten, wenn sie einen von den freien Oxymethylanthrachinonen durch Ausschütteln mit Äther befreiten Auszug mit 3proz. Kalilauge hydrolysierten. Die von beiden Autoren gemachten Angaben genügen nicht, um die Existenz des Glucosides und die Zusammensetzung des Aglucons zu beweisen.

---

* TSCHIRCH und HIEPE (45 b) vermuten, daß Glucosennin das zu erwartende Sennaglucosid darstellt. Ein Beweis für die glucosidische Natur dieses Stoffes liegt nicht vor.

Literatur.

Oxymethylanthrachinonglucoside.

(*1*) ANDERSON, TH.: Farbstoff der Morinda citrifolia. Ann. Chemie u. Pharm. **71**, 216 (1849); nach Trans. Roy. Soc. Edinb. **16**, 435.

(*2*) BEAL, G. D., u. R. OKEY: The qualitative identification of the drugs containing emodin. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 716 (1917). — (*3*) BRANDT, W.: Prüfung und Wertbestimmung von Rhizoma rhei. Pharm. Ztg. **67**, 520 (1922). — (*3a*) BRIDEL, M., u. C. CHARAUX: Sur la préparation et les propriétés du franguloside (franguline) de l'écorce de Bourdaine du commerce. C. r. d. l'Acad. des sciences **191**, 1151 (1930). — (*3b*) Le complexe purgatif de l'écorce de Bourdaine, soluble dans l'eau et hydrolysable par la rhamnodiastase. Ebenda **192**, 1269 (1931). — (*4*) BUCHNER, L. A.: Über den gelben Farbstoff der Faulbaumrinde. Ann. Chemie u. Pharm. **87**, 219 (1853).

(*5*) CASPARIS, P., u. R. MAEDER: Studien über die Anthrachinondrogen II. Pharmakochemische und physiologische Untersuchung der Cortex Frangulae unter besonderer Berücksichtigung des wirksamen Hauptbestandteils, des Glucofrangulins. Schweiz. Apoth.-Ztg. **63**, 313 (1925). — (*6*) CASSELMANN, A.: Über die Bestandteile der Rinde des Faulbaums. Ann. Chemie u. Pharm. **104**, 77 (1857).

(*7*) DAELS, F.: Contribution à l'étude des glycosides dérivés des oxymethylanthraquinons; une méthode permettant leur détermination quantitative. Journ. Pharm. Belg. **1**, 198 (1919).

(*8*) FAUST, A.: Über den Farbstoff der Faulbaumrinde. Arch. der Pharm. **187**, 8 (1869). — (*9*) FISCHER, O., F. FALCO u. H. GROSS: Beitrag zur Kenntnis der Chrysophansäure. Journ. f. prakt. Ch., N. F. **83**, 208 (1911). — (*10*) FISCHER, O., u. H. GROSS: Zur Kenntnis der Chrysophansäure, des Frangulaemodins und einiger Oxoniumverbindungen von Anthracenderivaten. Ebenda [2] **84**, 369 (1911). — (*11*) FLÜCKIGER, F. A.: Die krystallinischen Bestandteile der Aloe. Arch. der Pharm. **199**, 11 (1872); nach Pharm. Journ. [3] **2**, 193 (1871).

(*12*) GIBSON, C. S., u. J. L. SIMONSEN: Experiments on the constitution of the Aloins Part II. Journ. Chem. Soc. London **1930**, 553. — (*13*) GILSON, E.: Sur un nouveau glucoside. La ponticine. Contribution à l'étude chimique des rhubarbes. Bull. Acad. roy. Belgique [4] **17**, 156 (1903). — (*14*) Les principes purgatifs de la rhubarbe de Chine. Mém. cour. par l'Acad. roy. méd. Belgique **1905**, 455.

(*14a*) HAUSER, F.: Ein Beitrag zur Kenntnis der Anthraglucoside, speziell des Aloins und des Peristaltins. Pharm. acta Helv. **6**, 79 (1931). — (*15*) HESSE, O.: Über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper. Ann. der Chemie **309**, 32 (1899). — (*16*) Über die Rhapontikwurzel und die österreichische Rhabarber. Journ. f. prakt. Ch., N. F. **77**, 321 (1908).

(*16a*) JONES, E. TH., u. A. ROBERTSON: Syntheses of glucosides part V.: Two new syntheses of Rubiadin and syntheses of 1-O-Methylrubiadin and Rubiadin Glucoside. Journ. Chem. Soc. London **1930**, 1699.

(*17*) KUBLY, M.: Bestandteile der Rinde von Rhamnus frangula. Pharm. Ztschr. f. Rußl. **5**, 160 (1866).

(*18*) LÉGER, E.: Sur les aloines de l'aloès de Natal. Journ. Pharm. et Chim. [6] **17**, 13 (1903). — (*19*) Sur la méthylnataloémodine et la nataloémodine. Ebenda [6] **22**, 8 (1905). — (*20*) Sur la constitution de l'homonataloine et de la nataloïne. Ebenda [7] **9**, 273 (1914). — (*21*) Les isomères optiques de l'homonataloïne et de la nataloïne. Ebenda [7] **9**, 585 (1914). — (*22*) Sur le dédoublement de la nataloïne β et de l'homonataloïne β. Ebenda [7] **12**, 224 (1915). — (*23*) Les dérivés acetylés isomères de la nataloïne et de l'homonataloïne. Ebenda [7] **13**, 313 (1916). — (*24*) Les aloïnes. Ann. de Chim. [9] **6**, 318 (1916). — (*25*) LESTAGE, J. A.: Sur une modification à la réaction de BORNTRÄGER pour la recherche des produits méthyloxyanthraquinoniques dans les aloïques et les rheïques. Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux **60**, 110 (1922).

(*26*) MAEDER, R.: Pharmakochemische und physiologische Untersuchung der Cortex Frangulae. Inaug.-Dissert., Basel 1925. — (*27*) MAURIN, E.: Le dosage des composés oxymethylanthraquinoniques dans les drogues qui les renferment. Bull. Sciences Pharmacol. **28**, 373 (1921).

(*28*) OESTERLE, O. A.: Beiträge zur Kenntnis des Aloins. Arch. der Pharm. **237**, 81 (1899); Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **37**, 173 (1899). — (*29*) Über Aloeemodin und Frangulaemodin. Arch. der Pharm. **237**, 699 (1899); Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **38**, 45 (1900). — (*30*) Rhein aus Aloeemodin. Arch. der Pharm. **241**, 604 (1903); Schweiz. Wchschr. f. Chemie u. Pharm. **41**, 599 (1903). — (*31*) Über die Chrysophansäure. Arch. der Pharm. **243**, 434 (1905). — (*32*) Zur Kenntnis der Chrysophansäure und deren Methyläther. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **43**, 502 (1905). — (*33*) Neue Versuche zur Darstellung des Aloeemodins. Ebenda **44**, 509 (1906). — (*34*) Über einen Bestandteil des Holzes von Morinda citrifolia L. Arch. der Pharm. **245**, 287 (1907). — (*35*) Über die Konstitution des Rheins. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **49**, 661 (1911). — (*36*) Über die Beziehungen

zwischen Chrysophansäure, Aloeemodin und Rhein. Arch. der Pharm. **246**, 445 (1911). — (*37*) OESTERLE, O. A., u. E. TISZA: Zur Kenntnis des Morindins. Ebenda **245**, 534 (1907).— (*38*) Über das Rhein. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**, 701 (1908). — (*39*) Über die Bestandteile der Wurzelrinde von Morinda citrifolia L. Arch. der Pharm. **246**, 150 (1908). — (*40*) Über die Trimethyläther von Frangulaemodin und Aloeemodin. Ebenda **246**, 112 (1908). — (*41*) OESTERLE, O. A., u. G. RIAT: Zur Kenntnis des Aloeemodins. Ebenda **247**, 413 (1909). — (*42*) Zur Kenntnis des Rheins. Ebenda **247**, 527 (1909). — (*43*) OESTERLE, O. A., u. U. JOHANN: Zur Kenntnis der Chrysophansäure. Ebenda **247**, 476 (1910).

(*43**) PERKIN, A. G.: Journ. Chem. Soc. **67**, 1084 (1895); Chem. News **72**, 278.

(*43a*) ROSENTHALER, L.: Über eine Reaktion des Barbaloins und der Aloe. Pharm. Zentralhalle **70**, Nr 36 (1929). — (*43b*) Über Barbaloin. Pharm. acta Helv. **4**, 128 (1929). — (*43c*) Untersuchungen über Bestandteile von Abführdrogen III. Ebenda **6**, Nr 1 (1931). — (*43d*) Über die Konstitution der Aloine. Arch. der Pharm. **270**, 214 (1932).

(*43e*) SCHUNCK, E., u. L. MARCHLEWSKI: Supplementary notes on Madder colouring matters. Journ. Chem. Soc. London Trans. **63**, 969, 1173 (1893). — (*43f*) SCHWABE, P.: Arch. der Pharm. **226**, 569 (1888). — (*43g*) SMITH, TH., u. H.: Chem. Gaz. **1851**, 107; Monthly Journ. of med. science **1851**, Februar; Liebig-Kopps Jahresber. Chem. **9**, 680 (1856).

(*44*) TSCHIRCH, A., u. L. MONIKOWSKI: Beiträge zur Kenntnis des Peristaltins. Arch. der Pharm. **250**, 92 (1912). — (*44a*) Handbuch der Pharmakognosie **2**, 1365. — (*45*) TSCHIRCH, A., u. P. SCHMITZ: Die Wertbestimmung des Rhabarber. Pharm. acta Helvet. **3**, 88 (1928). — (*45a*) TSCHIRCH, A., u. U. CHRISTOFOLETTI: Über die Rhapontikwurzel. Arch. der Pharm. **243**, 443 (1905). — (*45b*) TSCHIRCH, A., u. E. HIEPE: Beiträge zur Kenntnis der Senna. Ebenda **238**, 427 (1900).

(*45c*) WALIASCHKO u. KRASSOWSKI: Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**, 1502 (1908); KRASSOWSKI: Ebenda S. 1510. — (*46*) WARREN DE LA RUE u. H. MÜLLER: Über einige Bestandteile der Rhabarberwurzel. Journ. f. prakt. Ch. **73**, 433 (1857). — (*47*) WIMMER, CHR.: Mikrochemische Unterscheidung von Rhapontik und Rheum. Pharm. Post **52**, 221 (1919).

C. Anthranolglucoside.

Für die Anthranolglucoside ist es charakteristisch, daß ihre Spaltungsprodukte die BORNTRÄGERsche Reaktion (s. S. 991) erst nach Oxydation geben, sei es, daß sie durch den Luftsauerstoff oder durch Wasserstoffperoxyd erfolgt. Die Anthranole geben ferner mit MECKES Reagens (Schwefelsäure + selenige Säure) eventuell nach vorübergehender Braun- oder Rotfärbung eine blaugrüne, dann blauschwarze und schließlich makroskopisch schwarze (mikroskopisch blauschwarze) Färbung (TUNMANN). Diese Reaktionen treten auch mit den Sublimaten ein, die man nach der Hydrolyse erhalten kann.

Zu der Gruppe der Anthranolglucoside gehören die Aloine, das Frangularosid, das Jesterin und das Rhamnikosid, vielleicht (?) auch noch das Polydatosid.

Über die **Aloine** s. S. 991.

Frangularosid (6a).

Darstellung. Das Pulver der von der Epidermis befreiten Frangularinde, die in frischem Zustand rasch getrocknet war, maceriert man 5 Stunden mit der vierfachen Menge destillierten Wassers, preßt aus und trocknet bei 30°. Durch 12stündige Perkolation mit Äther erhält man das Rohglucosid als hellgelben Niederschlag Ausbeute 4,88 % aus einer im Januar, 2,65 % aus einer im Mai gesammelten Rinde. Zur Reinigung krystallisiert man aus einem Gemisch von 2 Raumteilen Eisessig und 1 Raumteil Wasser, trocknet die ausgefallenen Krystalle (Kugeln aus Nädelchen) und löst sie bei 100° in einem Gemisch aus 2 Raumteilen Oktylalkohol und 1 Raumteil Eisessig. Man kann zur Reinigung auch reines Methanol benützen, das bessere Ausbeute (20 %) gibt als die anderen Flüssigkeiten.

Eigenschaften. Wasserfrei aus Oktylalkohol, mit 4,66 % Wasser aus Methanol. F. 234° (bloc Maquenne). $[\alpha_{5461}] = -219°$ (0,1 proz. Lösung in 98 proz. Weingeist.) Lösungen des Frangularosids zersetzten sich leicht unter Farbveränderung und Bildung eines roten Niederschlags. Die gelbe Lösung in verdünnter Natronlauge wird rasch gelbrot und fluorescierend, dann stark kirschrot.

Mit seleniger Säure-Schwefelsäure (0,5proz.) gibt Frangularosid die für Anthranole charakteristische Blaufärbung (Frangulosid rot).

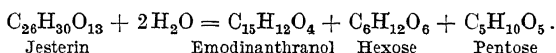
1 g Frangularosid reduziert im BERTRANDschen Verfahren so stark wie 0,528 g Glucose.

Hydrolyse (0,2proz. Lösung in einer 3% Schwefelsäure enthaltenden 66²/₃proz. Ameisensäure oder Essigsäure) gibt (im Mittel) 40,84% Rhamnose und 63,48% krystallisiertes Frangulanol.

Jesterin (Emodinanthranol-Glucosid) $C_{26}H_{30}O_{13} + {}^1/_2H_2O$.

Darstellung (s. S. 1004). *Eigenschaften.* Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Jesterins aus Weingeist und Essigäther erhält man das Jesterin als hellgelbe seidenglänzende längliche, fadenähnliche Krystalle, die bei Erhitzen in einer Capillare zwischen 205° und 218° sintern, dann unter Dunkelfärbung bei 229—234° schmelzen. Löslich in 400 Teilen heißem Weingeist und 750 Teilen Essigäther. In Alkalien mit gelber, rasch in Kirschrot übergehender Farbe löslich. Starke Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe. Zersetzt sich bei Umkrystallisieren aus Weingeist in einen nigrinartigen in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Stoff. Zinkstaubdestillation ergab Methylanthracen, identisch mit dem aus Emodin gewonnenen.

Hydrolyse mit 12proz. Salzsäure ergibt außer Emodinanthranol eine Hexose und eine Pentose.

$$\underset{\text{Jesterin}}{C_{26}H_{30}O_{13}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Emodinanthranol}}{C_{15}H_{12}O_4} + \underset{\text{Hexose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Pentose}}{C_5H_{10}O_5}.$$

Acetyljesterin. Darstellung. Durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Krystallisieren aus Weingeist.

Kleine hellgelbe Täfelchen. F. 146°. Die schwache weingeistige Lösung fluoresciert mit hellblauer Farbe. Leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Alkalien. Bei Kochen mit Alkalien kirschrote Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Glucoside der Stengelrinde von Rhamnus cathartica L.

Rhamnartikosid. *Darstellung* (BRIDEL und CHARAUX [6]). Man löst im Mai oder Juni, wenn die Pflanze in vollem Saft steht, durch longitudinale und transversale Einschnitte die Stengelrinde ab, wobei man vermeidet, sie sonst zu beschädigen. Man trennt alsdann die äußerste Schicht ab, trocknet rasch in der Sonne und pulverisiert fein. Man erschöpft die Rinde in einem SOXHLET-Apparat mit 95proz. Weingeist. Den sich allmählich bildenden graugelben Niederschlag filtriert man von der warmen Flüssigkeit ab, wäscht ihn mit kochendem Weingeist und trocknet ihn an der Luft.

Eigenschaften. Gelblichgrüner, geruchloser Stoff, der anfangs harzig, dann bitter und unangenehm schmeckt. Er enthält 7,19% Wasser, das er leicht bei 60° im Vakuum verliert und fast vollständig an der Luft wieder aufnimmt. $[\alpha]_D = -41{,}5^0$ (in 0,07proz. wäßriger Lösung).

Leicht in kaltem Wasser mit brauner Farbe löslich. Wird daraus durch Bleiessig gefällt. Reduziert FEHLINGsche Lösung unter Entstehung einer schönen violetten Färbung (1 g wasserfreies Glucosid hat den Reduktionswert von 0,189 g Glucose, wenn man nach dem BERTRANDschen Verfahren bestimmt). Die Ätzalkalien, Kalk-Barytwasser, Ammoniak und Soda färben die wäßrige Lösung intensiv rot.

Die klare wäßrige Lösung trübt sich allmählich beim Stehen und setzt, während die Flüssigkeit sich stärker färbt und linksdrehend bleibt, ein krystalli-

nisches Glucosid, das Rhamnikosid (0,1362 g aus 1 g Rhamnartikosid) ab. Der lösliche Teil enthält mindestens zwei Glucoside, ein Emodinglucosid und ein Glucosid eines anderen Oxymethylanthrachinons.

Rhamnikosid (Rhamnikogenol-Primverosid) $C_{26}H_{30}O_{15} + 4H_2O$. *Darstellung* (BRIDEL und CHARAUX [6]). Die trockene Rinde wird mit der zwölffachen Menge 90proz. Weingeistes 2 Stunden am Rückflußkühler ausgekocht. Man filtriert die kochende Flüssigkeit und destilliert. Den Rückstand nimmt man mit zweieinhalbmal soviel kochendem Wasser auf, als man Rinde angewandt hatte. Nach dem Erkalten schüttelt man die Lösung mit dem zweieinhalbfachen Volumen Äther. Nach mehreren Tagen trennt man die wäßrige Schicht, in der die Krystalle suspendiert sind, ab, nutscht die Krystalle ab, wäscht sie erst mit Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt mit Äther und trocknet sie an der Luft.

Ausbeute aus der Stengelrinde 4%, aus der Wurzelrinde 7,4%. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus 40 Teilen kochendem Wasser erhält man aus 100 Teilen Rohglucosid 75 Teile reines Glucosid. Öfteres Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist zu vermeiden, da das Glucosid dadurch hydrolysiert wird.

Eigenschaften. Grauweißes geruchloses Pulver aus feinen farblosen Nadeln. Geschmack erst kreidig, dann sehr stark bitter. Es enthält 10,61—10,84% Wasser, die es bei 60° im Vakuum verliert und vollständig wieder aufnimmt, wenn man es mindestens 25 Stunden an der Luft liegen läßt. Besitzt einen scharfen Schmelzpunkt. $[\alpha]_D = -78,12°$ (0,05proz. Lösung in 70proz. Weingeist).

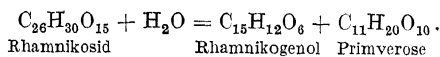
100 Teile Wasser lösen 0,03 g. Sehr wenig löslich in 90proz. und 70proz. Weingeist zu gelber fluorescierender Lösung, auch in Aceton und Essigäther nur schwer löslich.

Rhamnikosid reduziert FEHLINGsche Lösung. 1 g wasserhaltiges Rhamnikosid reduziert so stark wie 0,184 g Glucose, 1 g wasserfreies wie 0,206 g Glucose.

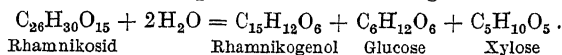
In einer Lösung von Natriumbicarbonat löst sich Rhamnikosid ohne Kohlensäureentwicklung zu einer rosavioletten Lösung, die in einigen Tagen Krystalle absetzt. Um die Natriumverbindung darzustellen, verreibt man im Dunkeln in einem Mörser 1,5 g Rhamnikosid mit 10 cm³ einer 4proz. Ätznatronlösung von 20—30°. Die filtrierte Lösung setzt bald farblose Krystalle ab, wenn man alle Operationen unter Ausschluß von Licht ausführt.

Auch mit Ätzkali, Ammoniak, Barium- und Calciumhydroxyd bildet Rhamnikosid farblose in Wasser wenig lösliche Krystalle, deren Lösung sich wie die der Natriumverbindung unter dem Einfluß von Luft und Licht intensiv violett oder blauviolett färbt. Stellt man eine wäßrige Lösung von ein wenig Natriumverbindung ins Sonnenlicht, so färbt sie sich rasch intensiv violett; nach 24 Stunden ist die Farbe blauviolett geworden und bleibt so lange. Suspendiert man 0,05 g Rhamnikosid in 5 cm³ Wasser und taucht in die Lösung einen mit 15proz. Ätznatronlösung befeuchteten Glasstab, so löst sich das Rhamnikosid sofort auf; die Flüssigkeit wird erst rosa, dann violett und um so stärker, je stärker das Licht einwirkt[1].

Die absolut-alkoholische Lösung wird mit ein wenig verdünnter (1 : 10) Ferrichloridlösung smaragdgrün. Durch siedendes Wasser wird Rhamnikosid in Rhamnikogenol und Primverose aufgespalten.

$$\underset{\text{Rhamnikosid}}{C_{26}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnikogenol}}{C_{15}H_{12}O_6} + \underset{\text{Primverose}}{C_{11}H_{20}O_{10}}.$$

[1] Infolge dieser Neigung, in alkalischer Lösung Farbstoffe zu bilden, ist das Rhamnikosid die Muttersubstanz des chinesischen Farbstoffes Lokao, der aus der Rinde von Rhamnus utilis *Decne.* bereitet wird.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet in Rhamnikogenol, Glucose und Xylose.

$$\underset{\text{Rhamnikosid}}{C_{26}H_{30}O_{15}} + 2H_2O = \underset{\text{Rhamnikogenol}}{C_{15}H_{12}O_6} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Xylose}}{C_5H_{10}O_5}\,.$$

Durch ein Enzympräparat aus Cornus sanguinea L. wird das Rhamnikosid wie durch das kochende Wasser aufgespalten.

Darstellung des Rhamnikogenols. 6 g Rhamnikosid und 6 g Fermentpulver von Cornus sanguinea L. werden gut gemischt und in eine Flasche gebracht, die 1 l Toluolwasser enthält. Man läßt 8 Tage bei 33° stehen, filtriert, saugt das Unlösliche ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum über Schwefelsäure. Man kocht es dann oft mit wasserfreiem Essigäther aus. Beim Erkalten krystallisiert das Rhamnikogenol aus und wird nochmals aus wasserfreiem Essigäther krystallisiert.

Eigenschaften s. S. 1031.

Nachweis des Rhamnikosids. Für den Nachweis des Rhamnikosids kommt außer seinen physikalischen Eigenschaften seine Neigung zur Bildung von Farbstoffen (s. oben) in Betracht.

Anhang.

Polydatosid.

Darstellung (BRIDEL und BÉGUIN [3a, 5]). Die frische Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum SIEB. et ZUCC. wird in kochenden Weingeist geworfen, die weingeistige Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit lauem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat mit so viel Wasser versetzt, daß 1 kg Flüssigkeit auf 1 kg Rinde resultiert. Beim Stehen setzt sich das Rohglucosid in Form gelber Krystalle ab. Man krystallisiert sie zunächst aus einem Gemisch von Aceton und Äther und schließlich aus Wasser.

Eigenschaften. Weißes aus kleinen Lamellen bestehendes Pulver. F. 153 bis 154°. Enthält 11,38% Wasser, die es bei 100° verliert.

$[\alpha_D] = -57{,}91°$ für das wasserhaltige, $-65{,}35°$ für das wasserfreie Produkt (0,2187proz. weingeistige Lösung).

Unlöslich in kaltem Wasser.

Kochen mit 5proz. Schwefelsäure ergibt Glucose, einen in Wasser unlöslichen und einen in Wasser und Äther löslichen Stoff.

Hydrolyse mit Rhamnodiastase ergibt neben Zucker das in Wasser unlösliche *Polydatogenol*, das aus Äther in farblosen Lamellen krystallisiert. Das Polydatogenol sublimiert, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes zwischen 245 und 250°. Schüttelt man seine ätherische Lösung mit ammoniakalischem Wasser, so nimmt die wäßrige Schicht eine gelbe Farbe an, die im Verlauf von einigen Stunden in Rot übergeht.

Rhapontin (Ponticin, Rhaponticin, Rhapontigenin-Glucosid) $C_{21}H_{24}O_9$. *Darstellung.* Verfahren von GILSON (13). Die gepulverte Rhapontikumwurzel wird viermal — jedesmal nach 2 Tagen Pause — mit kaltem Aceton ausgezogen Man destilliert das Aceton, bis man nach Konzentration auf ein kleines Volumen die Ausscheidung von Krystallen beobachtet. Wenn die ganze Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt ist und anfängt dick zu werden, unterbricht man die Destillation und läßt erkalten. Man filtriert die Krystalle ab und wäscht sie gut mit Aceton. Man gewinnt aus Mutterlauge und Waschwässern noch mehr Krystalle, wenn man sie bis zum spez. Gew. 1,000 konzentriert, dann $^1/_2$ Volumen eines Gemisches gleicher Teile Aceton und Äther und dann nochmals $^1/_2$ Volumen reinen Äthers hinzufügt. Man läßt bis zum nächsten Tage absetzen, dekantiert die klare Flüssigkeit und destilliert wiederum bis zum spez. Gew. 1,000. Man

versetzt sie dann mit $^1/_2$ Volumen eines Gemisches gleicher Teile Aceton und Benzol, dann mit $^3/_4$ Volumen reinem Benzol. Vermehren sich die allmählich sich bildenden Krystalle nicht mehr, dann filtriert man sie ab und wäscht sie mit Aceton. Die so erhaltenen Krystalle sind meist reiner als die zuerst erhaltenen. Zur weiteren Reinigung löst man die Krystalle in einem warmen Gemisch von 40 Teilen Wasser und 60 Teilen Aceton. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle sammelt man und wäscht sie mit Aceton. Aus der Mutterlauge gewinnt man dadurch weitere Mengen, daß man einen kleinen Teil des Acetons abdestilliert. Sind nach mehrmaligem Umkrystallisieren die Krystalle gelblich oder hellbraun geworden, so löst man sie wieder in dem Wasser-Acetongemisch, fügt Tierkohle hinzu und läßt, nachdem Entfärbung eingetreten, krystallisieren. Man vermeidet unnötiges Erwärmen, da man sonst leicht wieder gelbe Krystalle erhält.

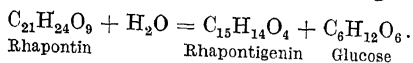
HESSE (16) reinigt sein (hauptsächlich durch Extraktion) mit Äther erhaltenes Rhapontin so, daß er es zuerst mit Benzol auskocht, wobei Rhapontin ungelöst bleibt. Dann behandelt er es in der Kälte mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat und übersättigt die klar filtrierte Lösung mit Essigsäure, wodurch sich das Rhapontin abscheidet. Es wird erst aus mäßig verdünnter heißer Essigsäure umkrystallisiert, dann in das Hexaacetylderivat verwandelt. Dieses wird in weingeistiger Lösung durch Ätzkali verseift. Die danach mit Essigsäure übersättigte Lösung scheidet bei gelinder Wärme verdunstet das Rhapontin in farblosen Nadeln ab. Es wird durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure vollkommen rein erhalten.

Eigenschaften (nach HESSE [16]). Weiße Nadeln, die sich bei 215° bräunen und (je nach der Art des Erhitzens) bei 230—236° unter Zersetzung zu einer dunkeln Masse schmelzen. $[\alpha]_D^{15} = -63{,}0°$ (in 2proz. Lösung in gleichen Raumteilen Wasser und Aceton). Unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, schwer löslich in Äther, absolutem Alkohol und reinem Aceton, leicht in verdünntem Weingeist und verdünntem Aceton, namentlich in der Wärme.

Die Lösungen in den Ätzalkalien sind farblos, färben sich aber bei Luftzutritt allmählich schwach gelblich bis rötlich. Die durch Erhitzen mit Magnesia und Wasser erhaltene Lösung läßt beim Erkalten einen Teil des gelösten Rhapontins auskrystallisieren; wird die basische klare Lösung mit Kupfersulfat vermischt, bis die Lösung neutral reagiert, so fällt eine grüne krystallinische Rhapontin-Kupferverbindung vermischt mit ungebundenem Rhapontin. Löslich auch in Sodalösung, unlöslich in der des Natriumbicarbonats.

Die Lösung des Rhapontins in weingeistigem Ammoniak gibt mit weingeistiger Bleiacetatlösung einen Niederschlag $C_{21}H_{20}O_9Pb_2$.

Die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt nach folgender Formel:

$$\underset{\text{Rhapontin}}{C_{21}H_{24}O_9} + H_2O = \underset{\text{Rhapontigenin}}{C_{15}H_{14}O_4} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Pentaacetyl-Rhapontin $C_{21}H_{19}(CH_3CO)_5O_9$. Man erhitzt das Rhapontin am Rückflußkühler 2 Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, läßt die Lösung auf einem größeren Uhrglas bei 50° an feuchter Luft verdunsten, löst den firnisartigen Rückstand in Eisessig und trägt die Lösung tropfenweise in kaltes Wasser ein. Der so entstehende Niederschlag wird nach mehreren Stunden dicht krystallinisch; er wird mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Weißes Pulver, F. 95°, $[\alpha]_D^{15} = -11{,}6°$ (2proz. in Eisessig).

Leicht löslich in Äther, Chloroform, Weingeist.

Hexaacetyl-Rhapontin $C_{21}H_{18}(CH_3CO)_6O_9$. Man erhitzt gleiche Teile Rhapontin und frisch geschmolzenes Natriumacetat mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 90°. Man läßt, nachdem die Reaktion eingetreten, erkalten, setzt Wasser hinzu, wäscht die Ausscheidung mit kaltem Wasser aus und trocknet sie an der Luft. Die Lösung der Substanz in heißem Weingeist scheidet beim Erkalten über einer amorphen, allmählich krystallinisch

werdenden Ausscheidung Nadeln ab, die sich leicht abtrennen lassen und wiederholt — ebenso wie die untere Ausscheidung — aus Weingeist umkrystallisiert werden.

Weiße Nadeln, F. 138°, $[\alpha]_D^{15} = -30{,}4^0$ (2proz. Lösung in Eisessig).

Ziemlich schwer in kaltem Weingeist löslich, leicht in heißem und in kaltem Äther und Eisessig.

Nachweis von Rhapontin (*Rhaponticum*) *in Rhabarber. a) Makrochemisch* (Verfahren von CHRISTOFOLETTI [45a] in der Ausführung des 6. deutschen Arzneibuchs). 5 g gepulverter Rhabarber werden auf dem Wasserbad in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen eine Viertelstunde lang mit 20 g verdünntem Weingeist gekocht, dann auf ein glattes Filter gebracht und mit etwa 20 g heißem verdünntem Weingeist bis zur Erschöpfung ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem gewogenen Schälchen auf 3—4 g eingedampft und noch warm in ein mit einem Korke zu verschließendes starkwandiges Probierrohr gegeben. Wird es nach dem Erkalten mit 5 g Äther durchgeschüttelt, so dürfen sich selbst nach mehrtägigem Stehen weder in ihm noch an den Glaswänden nadelförmige Krystalle ausscheiden.

b) Mikrochemisch (WIMMER [47]). Das mit Wasser ausgezogene Pulver wird mit einem Gemisch von 100 Teilen 50proz. wäßriger Kalilauge und 5 Teilen 100volumproz. Perhydrol befeuchtet. Nach 30 Minuten ist jedes Rhapontikumteilchen intensiv körnig blau, während Rhabarberpulver unter diesen Umständen entweder völlig entfärbt oder höchstens orangerosa oder gleichförmig violettrot gefärbt ist, so daß man jedes körnig blaugefärbte Teilchen als Rhapontikum identifizieren kann.

c) Bei Beleuchtung mit der *Analysenquarzlampe* erscheinen Filtrierpapierstreifen, die, wie in der Capillaranalyse üblich, in einen Auszug von Rhabarber mit 70proz. Weingeist eingetaucht waren, weinbraun, bei höherer Konzentration an Rhapontikum violett; bei einem Gehalt des Rhabarbers von 3 % Rhapontikum zeigt das Braun einen deutlichen violetten Schein. Pulver von Rhapontikum kann in Rhabarberpulver direkt durch seine blauviolette Farbe im ultravioletten Licht nachgewiesen werden (MAHEU, WASICKY, ESCHENBRENNER).

d) Nach SIEGRIST (25a) ist einzig das Verfahren von JOACHIMOWITZ (11a) zum Nachweis von Rhapontikum-Beimischung zu Rhabarber geeignet. Man stellt zwei Vorprüfungen und eine Hauptprüfung an:

1. Vorprüfung bei reinem Rhapontik: Man schüttelt $^1/_2$ g Substanz in einem Reagensglas während $^1/_2$ Stunde mit n-Ammoniak bei 25—30°, filtriert und läßt krystallisieren: Farblose Rhaponticin-Krystalle.

2. Man verwendet an Stelle von n-Ammoniak warmes Wasser.

3. Hauptprüfung (bei den Mischungen). 10 g Substanz werden bei 50° mit 200 g Kalkmilch während $^1/_2$ Stunde extrahiert, nach Abfiltrieren der warmen Lösung wird die Extraktion noch zweimal in der gleichen Weise wiederholt. Nach halbtägigem Stehen werden die vereinigten Filtrate vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade auf ca. 20 g eingedampft. Bei Mischungen von über 25 % Rhapontik im Rhabarber krystallisiert das Rhaponticin beim Stehen der Lösung aus. Erfolgt dies — bei Anwesenheit von weniger Rhapontik — nicht, so verreibt man die eingeengte Flüssigkeit mit der 2—3fachen Menge Gips auf einer Glasplatte, pulvert nach dem Erhärten und extrahiert mit Aceton auf dem Wasserbad (Rückfluß) dreimal 20 Minuten lang. Man destilliert das Aceton ab und krystallisiert den Rückstand aus 60proz. Weingeist. Oft erhält man auch Krystalle, wenn man öfters mit heißem Wasser aufnimmt und die Lösung eindunsten läßt.

Rhapontigenin $C_{15}H_{14}O_4 + H_2O = C_{14}H_8OCH_3(OH)_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man kocht 2 g des Glucosids mit 100 g 5proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler

und äthert nach dem Erkalten aus. Man wäscht den Äther mit Wasser, bis die letzten Spuren Schwefelsäure entfernt sind und läßt ihn dann in einer Schale im Vakuum verdunsten. Den Rückstand löst man in Methanol und versetzt die Lösung mit Wasser, bis Trübung eintritt. Am folgenden Tag sammelt man die Krystalle und trocknet sie im Vakuum unter Lichtschutz. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man sie farblos (GILSON [13]).

HESSE kocht 2 g Rhapontin mit 120 cm^3 5proz. Schwefelsäure 35 Minuten am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich das Rhapontigenin bis auf kleine Mengen aus, die durch Ausäthern gewonnen werden. Man krystallisiert aus verdünntem Methanol unter Zusatz von Tierkohle.

Eigenschaften. Farblose Nadeln oder Prismen, die wahrscheinlich dem triklinen System angehören. F. 190—191°, wenn aus dem Triacetylderivat (s. unten) durch Verseifung gewonnen. Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in warmem Wasser. Leicht löslich in Methanol, Äthylalkohol, Aceton, Äther, Essigäther und Eisessig; unlöslich in Benzol und Petroläther. Die mit Laugen, Ammoniak und Soda erhältlichen Lösungen bräunen sich an der Luft. Die Lösung in Soda färbt sich auf Zusatz von Natriumsulfit an der Luft allmählich grün.

Schwefelsäure löst mit orangeroter, Salzsäure mit blaßrosa, Salpetersäure mit brauner Farbe.

Die methanolische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid grün, mit Chlorkalk orange. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure färbt Rhapontigenin intensiv rot, ohne es zu lösen.

Die wäßrige Lösung — obgleich nur Spuren enthaltend — gibt mit MILLONS Reagens einen orangefarbenen beim Erhitzen ziegelrot werdenden Niederschlag.

Triacetylrhapontigenin $C_{15}H_{11}(CH_3CO)_3O_4$. Man erhitzt ein Gemisch gleicher Teile entwässerten Rhapontigenins und frisch geschmolzenen Natriumacetats mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf 80—90°.

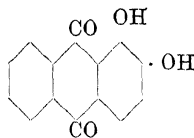
Aus Äthylalkohol weiße, aus Methanol kürzere, derbe Nadeln. F. 112°.

Leicht löslich auch in warmem Aceton.

Aglucone der Anthracenglucoside.

1. Oxyanthrachinone.

Alizarin (1,2-Dioxy-anthrachinon) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$

CO OH
· OH
CO

Darstellung. Die Darstellung aus der Pflanze, wie sie seit der Entdeckung durch COLIN und ROBIQUET (1826) von vielen Seiten beschrieben wurde, hat nur noch historisches Interesse. Als bestes Darstellungsverfahren gilt das von E. KOPP.

Der grob gepulverte Krapp wird mit der zehnfachen Menge 0,05proz. schwefliger Säure, die 0,005—0,01 % Salzsäure enthält, in bedeckten Gefäßen 24 Stunden maceriert. Der ausgepreßte Rückstand wird nochmals in derselben Weise behandelt. Die vereinigten Auszüge werden nach Zusatz von 2—3 Volumprozenten konzentrierter Schwefelsäure oder bei kalkreichem Krapp 3—5 % konzentrierter Salzsäure nicht über 50—60° erwärmt. Nach 20—30 Minuten scheidet sich ein Niederschlag von *Purpurin* ab, der mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Die braungelbe Mutterlauge scheidet durch 1—2stündiges Kochen Alizarin ab, das zunächst aus Weingeist oder Methanol krystallisiert wird. Das unreine Produkt wird mit 15—20 Teilen eines etwa bei 150° siedenden Kohlenwasserstoffes 15 Minuten ausgekocht und die Lösung noch heiß mit $^1/_7$ Volumen schwacher Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wird das Alizarin durch Schwefelsäure gefällt.

Erste Synthese des Alizarins von C. GRAEBE und C. LIEBERMANN (10).

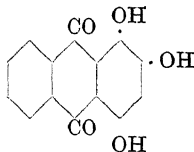
Eigenschaften. Rotorangefarbene Prismen oder Nadeln. F. 289—290°. Kp. 430°. Sublimiert leicht (im KÄMPFschen Mikrosublimationsapparat bereits bei 45°). Die orangefarbenen Nadeln zeigen deutlichen Dichroismus.

Sehr wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich, aus dem es in Prismen oder Schuppen mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisiert. Auch in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Die konzentrierten alkalischen Lösungen sind tief purpurrot, im auffallenden Licht blau, die verdünnten Lösungen sind blauviolett; die Maxima der wichtigsten Absorptionsstreifen liegen bei 527, 330, 260, 612, 560, 266 $\mu\mu$. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot. Maxima der wichtigsten Absorptionsspektren bei 625, 505, 315, 270 $\mu\mu$.

Aus der alkalischen Lösung wird durch Kohlensäure das Alizarin gefällt, durch Calciumchlorid das purpurfarbene Alizarincalcium $C_{14}H_6O_4Ca + H_2O$ mit Bariumchlorid das blaue $C_{14}H_6O_4Ba + H_2O$. Die Lösung der Alkalisalze gibt mit Aluminiumsalzen einen roten, mit Ferrisalzen einen schwarzvioletten, mit Chromsalzen einen violetten bis bordeauxfarbenen Niederschlag.

Diacetyl-Alizarin $C_{44}H_6O_2(O \cdot COCH_3)_2$. Durch Erhitzen des Alizarins mit Essigsäureanhydrid. Blaßgelbe flache Nadeln oder Blättchen. F. 179—183°.

Purpurin (1,2,4-Trioxyanthrachinon) $C_{14}H_5(OH)_3$

CO OH · OH CO OH

Darstellung aus KRAPP S. 1016.

Eigenschaften. Aus wasserhaltigem Weingeist lange orangefarbene Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, aus absolutem wasserfreie rote Nädelchen. F. 253°. Beginnt weit unterhalb der Schmelztemperatur zu sublimieren. Löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, ferner in Weingeist, Äther, Schwefelkohlenstoff, auch in heißem Benzol und Eisessig.

Die alkalische Lösung ist rotviolett (Maxima der wichtigsten Absorptionsspektra bei 545, 505 und 280 $\mu\mu$); sie wird durch Luft unter Bildung von o-Phthalsäure entfärbt (Unterschied von Alizarin). Löst sich in siedender Alaunlösung (Unterschied von dem darin unlöslichen Alizarin) zu gelbrot fluorescierender Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten daraus wieder ab. Durch Kochen mit Kalk- oder Barytwasser entstehen unlösliche purpurrote Salze.

Färbt auf Tonerdebeize scharlach- bis purpurrot (blaustichiger als Alizarin).

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Maxima der wichtigsten Absorptionsstreifen bei 560, 505, 320, 280 $\mu\mu$.

Über eine Synthese des Purpurins s. PH. G. MARSHALL (13a).

Triacetylpurpurin $C_{14}H_5(OCH_3CO)_3O_5$. Durch Erhitzen des Purpurins mit Essigsäureanhydrid bei 180°. Gelbliche Nadeln, die bei 193° ein wenig sintern und bei 198—200° schmelzen.

Wird schon durch verdünnte wäßrige Kalilauge verseift. Konzentrierte Salpetersäure löst mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung läßt auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken ausfallen. In Kalilauge lösen sie sich zu einer schön rosenroten Lösung, die die Bänder des Purpurins zeigt.

2. Oxymethylanthrachinone.

Der *Nachweis der Oxymethylanthrachinone* kann in vielen Fällen durch die BORNTRÄGERsche Reaktion (s. S. 991) erfolgen. Man kann sie in der Modifikation von LESTAGE (25, zit. auf S. 1009) ausführen: Man gibt in ein Reagens-

glas höchstens 0,02—0,03 g Substanz, dazu 1—2 cm^3 reines Pyridin, schüttelt um, gießt, wenn nötig, ab und setzt 3—4 Tropfen Ammoniak hinzu. Siehe ferner den folgenden Analysengang von BEAL u. OKEY ([2] S. 1009).

Qualitativer Nachweis von Oxymethylanthrachinone enthaltenden Drogen. Die zum Nachweis verwendeten Auszüge wurden in der Regel so hergestellt, daß ein Teil Fluidextrakt oder die Lösung eines festen Drogenextrakts in 50 proz. kochendem Weingeist mit 4 Teilen Äther, Benzol oder Amylalkohol geschüttelt werden.

Reaktion auf die ganze Gruppe. Ein wenig des mit verdünntem Weingeist hergestellten Auszugs der Droge wird mit der vierfachen Menge Benzol geschüttelt. Schüttelt man eine kleine Menge der benzolischen Lösung mit 30 proz. Natronlauge, so tritt eine dauerhafte von hellrot bis tiefviolett variierende Färbung der alkalischen Schicht ein, die — zum Unterschied der Phenolphthaleinfärbung — auch nach Zusatz von festem Ätznatron bestehen bleibt.

Identifizierung der einzelnen Drogen. Man teilt die zu prüfende Lösung in 3 Teile. Der erste Teil wird zuerst mit der vierfachen Menge Benzol und nach dessen Abtrennung mit Amylalkohol geschüttelt. der zweite Teil wird mit Äther geschüttelt, der dritte zu besonderen Reaktionen reserviert.

I. Ein Teil des Benzolextrakts wird mit konzentriertem Ammoniak geschüttelt. Eine tiefrotviolette Farbe und ein rotvioletter zwischen den Schichten befindlicher Niederschlag zeigt *Rhabarber* an. Ist ein Niederschlag entstanden, aber kein deutlich rotvioletter, so schüttelt man einen anderen Teil der benzolischen Lösung mit Bleiessig. Man erhält bei Gegenwart von *Rhabarber* einen orangegelben mit Alkali rot werdenden Niederschlag. Man kann weiter den mit Wasser aus dem weingeistigen Auszug gefällten Niederschlag in einer Schale mit Weingeist und Natriumperoxyd behandeln. Man erhält mit *Rhabarber* eine Rotfärbung, die mit Wasser in Orangerot übergeht.

II. Ein Teil des Amylalkoholextrakts wird mit starkem Ammoniak geschüttelt. Eine tiefrote Färbung mit im durchfallenden Licht dunkelgrüner Fluorescenz zeigt *Aloe* oder ein frisches Extrakt von *Cascara sagrada* an. Man schüttelt dann einen anderen Teil der Lösung mit einer Lösung von Quecksilber-(1)-nitrat. Bei Gegenwart von Aloe erhält man in der wäßrigen Lösung eine von der Konzentration abhängige Rotfärbung.

Man kann dann die Gegenwart von Aloe, die Barbaloin und Isobarbaloin enthält, noch durch folgende Reaktionen bekräftigen:

a) Man dampft den Äther- oder Amylalkoholextrakt ein, nimmt den Rückstand mit 30 proz. Weingeist auf und setzt einen Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung und einige Krystalle Kochsalz hinzu: Rotfärbung (KLUNGEsche Reaktion auf Isobarbaloin).

b) Kocht man eine Lösung in verdünntem Weingeist mit Kupfersulfat und Wasserstoffperoxyd, so tritt Rotfärbung ein (HIRSCHSOHN).

c) Eine verdünnte wäßrige Lösung gibt mit Borax eine grüne Fluorescenz (SCHOUTETEN).

d) Läßt man die weingeistige Lösung der Kapaloe mit einem Tropfen as-Methylphenylhydrazin 24 Stunden stehen, so erhält man eine grüne Lösung, bei mehr Aloe außerdem einen grünblauen Niederschlag (ROSENTHALER)[1].

Die Reaktionen b—d sind solche des Barbaloins (s. S. 992).

Um auf *Sagrada* zu prüfen, dampft man einen Teil des Benzol- oder Amylalkoholauszugs ein, befeuchtet den Rückstand mit konzentrierter Salpetersäure, dampft wieder zur Trockne und befeuchtet mit einer ein wenig freie Salzsäure

[1] Über das Verhalten verschiedener Aloesorten gegen as-Methylphenylhydrazin s. L. ROSENTHALER. (20).

enthaltenden gesättigten Zinnchlorürlösung. Man gießt die Lösung ab, spritzt den Rückstand mit ein wenig Wasser ab und löst ihn in Weingeist: Tiefrot. (Aloe dunkelbraun.)

III. Schüttle einen Teil des Ätherextrakts mit einem gleichen Raumteil gesättigter Nickelacetatlösung. Eine Rotfärbung der wäßrigen Schicht zeigt *Senna* an. Bleibt die Lösung grün und gibt mit Ätzkali einen grünen Niederschlag, so ist *Rumex crispus* vorhanden, wenn die ursprüngliche Lösung mit Ätzkali eine bleibende Rotfärbung ergeben hatte.

Bildet sich beim Schütteln obiger Mischung mit Ätzkali ein violetter Niederschlag, so ist *Senna* vorhanden; rotviolette Farbe des Niederschlags zeigt *Rhabarber* oder *Frangula*, orangerote *Sagrada* an. Rhabarber und Frangula geben vor Zusatz des Alkali orangefarbene Lösungen. Nach Zusatz des Alkali entfärbt sich die ätherische Schicht sofort, ausgenommen bei Anwesenheit von Rhabarber, wo die Rotfärbung einige Zeit bestehen bleibt.

IV. Haben die bisherigen Reaktionen keine sichere Entscheidung ergeben, so behandelt man den Rückstand des Ätherauszugs in der oben (s. II) angegebenen Weise mit Salpetersäure und reduziert den Rückstand auf dem Wasserbad mit Zinnchlorür. *Senna* gibt einen grünen Rückstand, *Aloe* einen braunen, *Sagrada* einen roten; *Rumex crispus*, *Rhabarber* und *Frangula* geben violettrote Rückstände, die bei Rumex am schwächsten, bei Frangula am stärksten gefärbt sind. Der bei Frangula bleibende Rückstand ist leichter in Weingeist löslich als der der anderen Drogen und die Lösung hinterläßt beim Abdampfen einen tiefer violett gefärbten Rückstand.

Wäscht man die nach Behandlung mit Zinnchlorür erhaltenen Rückstände mit Wasser und dann mit Natriumhypochlorit, so gibt nur *Senna* eine deutliche Rotfärbung.

Bestimmung der Oxymethylanthrachinone. Verfahren von E. MAURIN. Man erhitzt 1 g fein pulverisierte Droge in einem 250-cm^3-Stehkolben mit 25 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (20proz.) und 100 cm^3 Chloroform 2 Stunden im Dampfbad, indem man durch häufiges Umschütteln dafür sorgt, daß das Pulver sich nicht an den Wänden des Kolbens ansetzt. Nach dem Erkalten trennt man in einem Scheidetrichter die wäßrige Flüssigkeit von der Chloroformschicht und schüttelt die erstere nochmals mit 20 cm^3 Chloroform aus. Man destilliert etwa neun Zehntel des Chloroforms auf dem Dampfbad ab und schüttelt den Rest mit 100 cm^3 5proz. Kalilauge. Man dekantiert die wäßrige Flüssigkeit, schüttelt nochmals mit 50 cm^3 Lauge und wiederholt diese Behandlung so lange, als die Lauge sich noch färbt. Man füllt die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten auf 1 l auf und vergleicht im Colorimeter die Farbe der Lösung mit der Lösung von 0,01 g Emodin in 1 l 5proz. Kalilauge.

Verfahren von F. DAELS (7). a) Bestimmung der freien Anthrachinone. Von dem bei 60—70^0 getrockneten Pulver werden 2—5 g $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler mit 200 cm^3 Chloroform gekocht. Dieser Auszug enthält die freien Anthrachinone und andere in Chloroform löslichen Pflanzenstoffe. Die Chloroformlösung wird nach dem Erkalten filtriert und so lange mit 5proz. Natronlauge geschüttelt, bis das Alkali nicht mehr rot gefärbt wird. Die alkalische Flüssigkeit wird sodann mit 30—40 cm^3 Chloroform geschüttelt, um Fett und Wachssubstanzen, die möglicherweise in die wäßrige Flüssigkeit übergingen, zu entfernen. Dann wird mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und filtriert. Die alkalische Lösung wird im Scheidetrichter mit Salzsäure angesäuert und bis zur Erschöpfung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden über Kieselgur filtriert, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand gewogen.

b) Bestimmung der gebundenen Anthrachinone. Das mit Chloroform ausgezogene Pulver wird mit einem Gemisch von 50 cm³ 25proz. Schwefelsäure und 200 cm³ Chloroform 2½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Ganze auf das ursprüngliche Gewicht gebracht und das Chloroform, das nun die freigewordenen Anthrachinone enthält, abfiltriert. 150 cm³ des Filtrats werden im Scheidetrichter mit 150 cm³ 10proz. Natriumbisulfit geschüttelt, um die Tannoglucoside zu entfernen. Hierauf wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat mit 100 cm³ 1proz. Salzsäure geschüttelt und filtriert. 100 cm³ des Chloroforms (= zwei Drittel der ursprünglichen Menge) werden in einem gewogenen Kölbchen abdestilliert, der Rückstand bei 60—70° getrocknet und gewogen (30, 34).

Bestimmung der Oxymethyl-anthrachinone im Rhabarber nach A. TSCHIRCH *mit Abänderungen von* W. BRANDT (3). 0,5 g Pulver oder zerriebene Schnittform oder Ganzdroge wird in einem ¼ l fassenden ERLENMEYER-Kolben mit 100 cm³ Benzol übergossen, mit 3 cm³ einer Mischung gleicher Raumteile Weingeist und Salzsäure versetzt und am Rückflußkühler ½ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Dann wird das noch heiße Benzol abgegossen und der Kolben mit je 10—20 cm³ Benzol nachgespült, bis dieses farblos abläuft. Mit je 50 cm³ Benzol und, wenn der Pulverbrei am Boden zu dick geworden sein sollte, je 1 cm³ des Weingeist-Salzsäure-Gemisches wird das Auskochen noch 2—3mal je ½ Stunde lang wiederholt. Die vereinigten Benzole werden im Scheidetrichter so oft mit je 30 cm³ 5proz. Kalilauge ausgeschüttelt, als diese noch rosa gefärbt wird. Man wäscht nun die vereinigten Ausschüttlungen behufs Entfernung von Spuren Benzol und Verunreinigungen mit Äther aus und trennt die tiefrote Kalilauge vom Äther ab, worauf man die gewaschenen Auszüge mit Salzsäure übersättigt und mit Äther 2—3mal ausschüttelt. Der nötigenfalls filtrierte Äther wird mit 10proz. Natriumbisulfitlösung (2—3mal) gewaschen, bis diese sich nicht mehr färbt und nach Trennung der Schichten dunkle Flocken zwischen den Schichten nicht mehr sichtbar sind, dann mit 1proz. Salzsäure einmal ausgeschüttelt, dann mit einer 5proz. Lösung von *verwittertem* Ammoncarbonat gewaschen, bis diese farblos bleibt (etwa dreimal). Die klare gelbe Ätherschicht wird nun bis zur Erschöpfung mit je etwa 20 cm³ 5proz. Kalilauge ausgeschüttelt, wobei darauf zu achten ist, daß man die Lauge nur nach völliger Trennung der Schichten, also ganz blank, ablaufen lassen soll. Die vereinigten Kalilaugen werden mit Wasser auf 500 cm³ aufgefüllt. 50 cm³ dieser Lösung werden mit Wasser auf 250 cm³ weiter verdünnt. 0,01 g reine Chrysophansäure wird in 30 cm³ 5proz. Kalilauge gelöst und auf 500 cm³ mit Wasser aufgefüllt. 40 cm³ dieser Lösung werden mit 10 cm³ 5proz. Kalilauge versetzt und mit Wasser auf 250 cm³ verdünnt. Die aus der Droge erhaltene Lösung soll mindestens die gleiche Farbtiefe haben wie die Chrysophansäurelösung, was einem Gehalt der Droge an Emodin + Chrysophansäure von mindestens 1,6 % entspricht. Der Vergleich der Farblösungen kann in den Kolben, besser in Meßzylindern zu 100 cm³ von gleicher Weite und aus weißem Glase vorgenommen werden. Noch besser ist folgendes Verfahren:

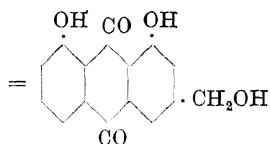
In eine Anzahl von Reagensgläsern aus weißem Glase von 2,2 cm lichter Weite gibt man je 50 cm³ Wasser und sucht etwa fünf heraus, in denen das Wasser genau gleich hoch steht. Diese Gläser werden durch einen Feilstrich oder einen angeklebten Papierstreifen mit einer Marke für 50 cm³ versehen. Die wieder entleerten Gläser werden dann mit den Farblösungen in folgender Weise beschickt: das erste Glas erhält von der Chrysophansäurelösung (0,01 : 500) 15 cm³, das zweite 12,5 cm³, das dritte 10 cm³, das vierte 8 cm³. In jedes Glas gibt man 2 cm³ 5proz. Kalilauge; dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In dem fünften Glase verdünnt man 10 cm³ des Drogenauszuges (0,5 g Droge : 500 cm³) mit Wasser bis zur Marke; dann wird dieses Glas nach seiner Farbtiefe in die Serie der vier anderen eingereiht, wobei man sowohl von der Seite wie auch von oben die mit weißem Papier unterlegten Gläser betrachtet. Würde so das Drogenglas z. B. zwischen das zweite und dritte Chrysophansäureglas eingereiht werden müssen, so wäre man zu der Annahme berechtigt, daß es soviel wirksame Substanz enthält, wie 11,25 cm³ Chrysophansäurelösung entspricht, woraus sich ein Gehalt der Droge von 2,25 % berechnet. Die vier Chrysophansäuregläser entsprechen den Prozentgehalten der Droge an Emodin + Chrysophansäure: 3 %, 2,5 %, 2 %, 1,6 %.

Bestimmung von freien und gebundenen Anthrachinonen und Anthranolen. Verfahren von A. TSCHIRCH *und* G. SCHMITZ (45). I. 0,03 g lufttrockenes feinstes Rhabarberpulver werden in einem ERLENMEYER-Kolben mit 5 cm³ N/10-Kalilauge übergossen und 24 Stunden stehengelassen. Hierauf verdünnt man mit

zuvor ausgekochtem destilliertem Wasser auf 100 cm³ und titriert die überschüssige Lauge mit n/10-Salzsäure zurück. Hierbei sollen bis zum Farbenumschlag von rot bis gelblichrosa nicht mehr als 4,2 und nicht weniger als 3,65 cm³ N/10-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gehalt von 3,7—5,7% freier Anthrachinone entspricht (berechnet auf Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$).

II. 0,03 g feinstes lufttrockenes Rhabarberpulver werden in einem ERLENMEYER-Kolben mit 5 cm³ n/10-Kalilauge übergossen. Nach 2 Stunden setzt man 25 cm³ zuvor ausgekochtes destilliertes Wasser hinzu und kocht 1 Minute bei mäßiger Flamme. Nach 1 Stunde titriert man die überschüssige Lauge mit n/10-Salzsäure unter Zusatz von 100 cm³ zuvor ausgekochtem Wasser zurück. Hierbei sollen bis zum Farbumschlag von rot zu gelblichrosa nicht mehr als 4 cm³ und nicht weniger als 3,45 cm³ n/10-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gehalt an 4,23—6,56% freier + gebundener Anthrachinone entspricht.

III. 0,03 g feinstes lufttrockenes Rhabarberpulver werden in einem ERLENMEYER-Kolben mit 1 cm³ zuvor auf seine Acidität titriertem Perhydrol übergossen und $^1/_2$ Stunde stehengelassen. Sodann fügt man 5 cm³ n/10-Kalilauge hinzu und läßt 3 Stunden geschlossen stehen. Hierauf wird mit 30 cm³ völlig neutralem destilliertem Wasser 1 Minute unter allmählichem Erhitzen gekocht und dann $^1/_2$ Stunde bei gelüftetem Stopfen stehen gelassen. Man verdünnt alsdann auf ca. 100—120 cm³ und titriert die überschüssige Lauge mit N/10-Salzsäure zurück. Hierbei sollen unter Berücksichtigung der Acidität des Perhydrols bis zum Umschlag auf gelblichweiß nicht mehr als 3,5 und nicht weniger als 2,65 cm³ n/10-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gesamtgehalt von 6,34—9,94% an Anthrachinonen + Anthranolen (Anthronen) entspricht (berechnet auf Chrysophansäure).

Aloeemodin (1,8-Dioxyanthrachinonylcarbinol[3]) $C_{15}H_{10}O_5$

Darstellung. 1. Nach OESTERLE. 25 g Barbaloin werden während 24 Stunden mit 500 cm³ 95proz. Weingeist und 100 cm³ reiner Salzsäure erhitzt. Man läßt stehen und filtriert nach 8 Tagen einen schwarzen Niederschlag ab. Aus dem 1 Monat später vorhandenen Niederschlag kann man durch kochendes Toluol 1,15 g rohes Aloeemodin ausziehen. Mehr (2,1 g) gewinnt man auf dieselbe Weise aus dem nach weiteren 4 Monaten entstandenen Niederschlag.

2. Nach LÉGER. In 200 cm³ Wasser, das auf dem Dampfbade auf 80 bis 85° erhitzt ist, löst man 6 g Barbaloin. In diese Lösung bringt man rasch in mehreren Anteilen 15 g Natriumperoxyd. Sobald die Sauerstoffentwicklung beendigt ist, kühlt man rasch ab und übersättigt mit Salzsäure. Das von vier bis fünf derartigen Operationen herrührende Produkt, ein gelatinöser rotbrauner Niederschlag, wird nach 12 Stunden auf einem Tuch gesammelt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Man pulverisiert die trockene Masse und erschöpft sie mit kochendem Toluol. Die so erhaltene Lösung verwandelt sich nach geeigneter Konzentration in eine Masse nadelförmiger Krystalle. Um sie zu reinigen, löst man sie in kochendem Methanol und erwärmt mit Tierkohle 20 Minuten am Rückflußkühler. Man filtriert, destilliert zwei Drittel des Lösungsmittels ab und filtriert abermals, worauf das Aloeemodin alsbald auskrystallisiert.

Auf dieselbe Weise läßt sich Aloeemodin auch aus Isobarbaloin bereiten.

Eigenschaften. Glänzende orangefarbene Nadeln. F. 224—225°. Leicht löslich in Äther; in Weingeist, Benzol, Toluol und Eisessig nur in der Wärme gut löslich. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Ammoniak, so nimmt dieses eine rote etwas blaustichige Farbe an. In Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe löslich. Erwärmt man mit Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so erhält man eine violette Flüssigkeit (bei Frangulaemodin kirschrot). Übergießt man einige Krystalle von Aloeemodin mit Barytwasser, so färben sich die Krystalle dunkel, die Flüssigkeit kaum rosa (Unterschied von Frangulaemodin).

Spektralanalytisches Verhalten (1, 2).

Die Farbe der Acetyl-, Propionyl- und Benzoylverbindung zeigt zum Unterschied von den entsprechenden Frangulaemodinderivaten einen deutlichen Stich ins Grüne.

Oxydation mit Chromsäure führt zu Rhein (s. S. 1029).

Diacetyl-Aloeemodin $C_{15}H_8(C_2H_3O_2)_2O_5$. Man erhitzt die Lösung des Aloeemodins in Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat 1 Stunde lang am Rückflußrohr. Das Reaktionsprodukt wird mit viel Wasser gefällt, mit heißem Wasser ausgewaschen und in heißem Eisessig gelöst. Dazu fügt man Wasser bis zur Trübung, klärt durch Erhitzen und kocht einige Zeit mit Blutkohle. Mehrmaliges Entfärben der essigsauren Lösung mit Blutkohle ist nötig, bis die sich ausscheidenden Krystalle hellgelb sind.

F. (nach Trocknen bei 120°) zwischen 177 und 178°. Mit blaßgelber Farbe in heißem Weingeist und fast farblos in Äther löslich; sehr leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. In kochendem Wasser mit blaßgelbroter Farbe löslich, scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast vollständig in mikroskopischen Nädelchen wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe.

Tribenzoyl-Aloeemodin $C_{15}H_7(C_6H_5CO)_3O_5$. Man schüttelt unter Abkühlung eine Lösung von Aloeemodin in Natronlauge mit Benzoylchlorid, wäscht die ausgeschiedenen gelben Massen mit heißem Wasser und reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Fällen mit Weingeist. Man löst in Toluol, fällt mit Petroläther und krystallisiert schließlich aus Essigäther.

Hellcitronengelbe Nädelchen. F. 235°.

Tetrachlor-Aloeemodin $C_{15}H_6Cl_4O_5 + H_2O$. Man löst 10 g Tetrachloraloin mit Hilfe von ein wenig Ätznatron in 400 cm³ Wasser, erhitzt in einer Schale auf dem Wasserbad und trägt allmählich (innerhalb 8 Stunden) 50 g Natriumperoxyd ein, indem man vor jedem neuen Zusatz wartet, bis das Aufbrausen beendigt und der Schaum zusammengefallen ist. Man sorgt durch bisweiligen Zusatz von warmem Wasser dafür, daß das Volumen der Flüssigkeit ungefähr konstant bleibt. Zuletzt säuert man unter Vermeidung einer zu starken Temperaturerhöhung mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert nach 12 Stunden den Niederschlag ab, wäscht mäßig und trocknet an der Luft. Reinigung durch wiederholte Krystallisationen aus Toluol und unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol. Aus der genügend konzentrierten methanolischen Lösung scheidet sich die Verbindung aus.

Glänzende, lebhaft orangefarbene Nadeln. F. 229—231 (korr.).

Triacetyl-Tetrachlor-Aloeemodin $C_{15}H_3(CH_3CO)_3Cl_4O_5$. Man erhitzt in verschlossener Röhre 2 g Tetrachlor-Aloeemodin 100 Stunden mit einem Gemisch von 25 cm³ Essigsäureanhydrid und 10 cm³ Acetylchlorid auf 120—125°, indem man die Röhre mehrmals schüttelt. Nach Öffnen der Röhre versetzt man mit Äther, saugt die Krystalle ab, wäscht mit Äther und trocknet an der Luft. Zur Reinigung löst man in kochendem Chloroform (100 cm³ auf 2 g Substanz), filtriert, erhitzt nochmals zum Kochen und setzt 300 cm³ kochendes Aceton hinzu, worauf sich die Verbindung allmählich abscheidet.

Blaßgelbe, lange feine Nadeln. F. 270—271° (korr.). Unlöslich in den meisten der üblichen organischen Lösungsmittel. Leicht verseifbar.

Tetrabrom-Aloeemodin $C_{15}H_6Br_4O_5$. Man erhitzt in einem Kolben 1 g Pentabrom-Aloeemodin mit einem Gemisch von 10 cm³ Natronlauge (36° B.) und 90 cm³ Wasser. Man kühlt die rote Lösung rasch ab, filtriert durch Asbest und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß. Der entstandene orangerote Niederschlag wird durch Dekantation gewaschen, abgesaugt, mit Methanol gewaschen, an der Luft getrocknet und aus 400 cm³ Chloroform unter Anwendung von Tierkohle krystallisiert, indem man das Filtrat auf ca. 100 cm³ konzentriert.

Orangerote prismatische Nädelchen. F. 276,4° (korr.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, besser löslich in warmem Chloroform und kochendem Toluol. Löst sich sofort in verdünnter Natronlauge mit kirschroter, in verdünntem Ammoniak mit fuchsin-

roter Farbe, die im Dunkeln beständig ist und an der Sonne violett wird. Zuletzt entfärbt sich die Flüssigkeit.

Pentabrom-Aloeemodin $C_{15}H_5Br_5O_5$. Man erhitzt 1 g Aloeemodin in geschlossener Röhre 9 Stunden mit 3 cm³ Brom bei 115°. Man öffnet, um Bromwasserstoff abzulassen, schmilzt nochmals zu und erhitzt nochmals 9 Stunden. Man entfernt das Brom mit Hilfe eines Luftstromes, wäscht den Inhalt der Röhre mit kochendem Methanol, trocknet ihn an der Luft und krystallisiert aus Chloroform (600 cm³ Chloroform auf 2 g Substanz), indem man die orangegelbe Lösung auf 200 cm³ konzentriert und filtriert. Man saugt nach 24 Stunden ab, wäscht mit Chloroform und trocknet an der Luft.

Unter dem Mikroskop lange feine orangefarbene prismatische Nadeln. F. 278,4° (korr.). Löst sich in heißen verdünnten Alkalien unter Verlust von 1 Atom Br.

Tetranitro-Aloeemodin $C_{15}H_6(NO_2)_4O_5$. Man bringt in 20 cm³ rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,5), die in einem konischen Gefäß enthalten sind, unter Kühlung allmählich 2 g Aloeemodin. Die so entstandene orangerote Lösung beläßt man zugedeckt 24 Stunden in kaltem Wasser und gießt sie dann allmählich in 100 cm³ kaltes Wasser. Man saugt den roten Niederschlag ab, wäscht ihn, trocknet ihn an der Luft und krystallisiert dreimal aus Eisessig.

Tetranitro-Aloeemodin entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Aloine.

Goldgelbe Masse aus verfilzten Nadeln. Beginnt bei 285° zu schmelzen, zersetzt sich aber dann. In Wasser schwer zu roter Flüssigkeit löslich. Verwandelt sich durch Erhitzen mit Natriumsulfid in eine blaue amorphe Masse. Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet es Salze, deren Lösungen rot sind.

Läßt sich durch Kochen mit Salpetersäure in Chrysamminsäure, 2, 4, 6-Trinitro-m-Oxybenzoesäure und Pikrinsäure verwandeln.

Trimethyl-Aloeemodin $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_3$. Eine erwärmte Lösung von Aloeemodin in wäßriger Kalilauge wird unter Umschütteln und unter Erhaltung der alkalischen Reaktion mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt. Das abgeschiedene Produkt wird mit verdünnter Lauge so lange ausgekocht, bis die abfließende Flüssigkeit farblos abläuft. Die Methylierung verläuft schwer und muß mehrmals wiederholt werden. Das Endprodukt wird aus verdünnter Essigsäure unter Anwendung von Blutkohle krystallisiert.

Aus Essigsäure kurze, aus Weingeist oder Benzol lange feine, aus Aceton dicke Nadeln von rotgelber Farbe. F. 163°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, Pyridin, schwerer in Äther, Methanol und Essigäther, sehr schwer löslich in Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter, konzentrierte Salpetersäure mit orangeroter Farbe.

Methylnataloe-emodin[1] (2, 7-Dioxy-3-methyl-methoxy-anthrachinon) $C_{16}H_{12}O_5$

CO

HO · · OH

· CH_2 · OCH_3

CO

Darstellung. Entsteht aus Homo-nataloin und Nataloin durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Natriumperoxyd (s. S. 1021).

Eigenschaften. Orangerote Nadeln (aus Methanol). F. 238° (korr.). Schwer löslich in Methanol, besser in Toluol. Sublimiert in gelben Nadeln. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter, in Lauge mit orangeroter Farbe. Gibt mit Salzsäure in verschlossener Röhre auf 180° erhitzt Nataloe-emodin (s. unten). Kalischmelze ergibt α-Oxyisophthalsäure.

Pentabrom-methylnataloe-emodin $C_{16}H_7Br_5O_5$. Man erhitzt Methylnataloe-emodin in verschlossener Röhre mit einem großen Überschuß von Brom 60 Stunden bei 130° und krystallisiert aus Methanol.

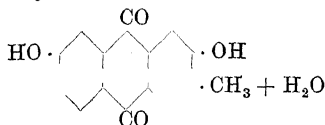
Mahagonifarbene Nadeln. F. 293—295°. Sehr schwer löslich in Methanol, selbst in heißem, leichter in Toluol oder Eisessig, löslich in Alkalien mit kirschroter Farbe, unlöslich in Schwefelsäure.

Diacetyl-methylnataloe-emodin $C_{16}H_{10}(CH_3CO)_2O_5$. Man erhitzt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4 Stunden bei 130°.

[1] Das Methylnataloe-emodin ist nach Léger bereits ein Abbauprodukt der Aglucone des Nataloins und Homonataloins. Die Aglucone selbst sind nicht dargestellt.

Aus Methanol lange gelbe glänzende Nadeln. F. 169° (korr.). Löslich in Äthylalkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, nicht in Wasser.

Nataloe-emodin (2, 7-Dioxy-3-methyl-anthrachinon) $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$

CO
HO · [Strukturformel] · OH
· $CH_3 + H_2O$
CO

Darstellung. Man erhitzt Methylnataloe-emodin mit bei 0° gesättigter Salzsäure bei 180°.

Eigenschaften. Aus Methanol lange dünne orangerote Nadeln. F. 214,5° (nach Trocknen bei 130°). Seine kirschrote Lösung in verdünntem Alkali wird durch einen großen Überschuß von Alkali violett (Unterschied von den beiden anderen Emodinen). In Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

Triacetyl-nataloe-emodin $C_{15}H_7(CH_3CO)_3O_4$ Man erhitzt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 130°.

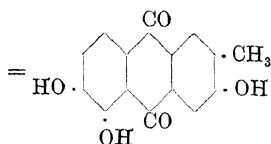
Citronengelbe Nadeln (aus Methanol). F. 203,7°. Auch in heißem Methanol wenig löslich.

Cascarol $C_{15}H_{10}O_5$. *Darstellung* (TSCHIRCH und MONIKOWSKI [44]). Die wäßrige Lösung des Peristaltins (s. S. 1003) wird mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird unverdünnt kalt mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der gesamte Rückstand in Essigäther gelöst. Man filtriert von einer krystallinischen Ausscheidung ab, engt sehr stark ein, nimmt mit starkem Weingeist auf und gießt die weingeistige Lösung portionenweise in viel Wasser. Diese Ausscheidung wird samt der ersten in 5proz. Sodalösung unter Erwärmen gelöst. Die von dem sich allmählich ausscheidenden Chrysophanol abgetrennte Flüssigkeit wird so lange filtriert, bis sie endgültig klar ist und dann mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Man erwärmt und läßt stehen. Dann filtriert man den Niederschlag ab und krystallisiert ihn nach dem Waschen und Trocknen erst einmal aus Pyridin, dann mehrmals aus 95proz. Weingeist.

Eigenschaften. Gelbe Nadeln. F. 218°. Unlöslich in Wasser, kalter Sodalösung und Petroläther, löslich in Aceton, Weingeist, Pyridin, Eisessig, weniger in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Äther. Fällt man das Cascarol aus seiner Lösung in warmer 5proz. Sodalösung mit Säure aus, so erscheint das Filtrat farblos. (Unterschied gegenüber Frangulaemodin.) Aus der durch Erwärmen auf 70° bereiteten Lösung in 5proz. Sodalösung fällt Cascarol beim Erkalten und Stehen nicht aus.

Acetat. Man kocht Cascarol $^1/_4$ Stunde mit Eisessig und Natriumacetat und setzt nach dem Erkalten Wasser zu. F. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Weingeist 204—205°.

Chrysaron (3,5,6-Trioxy-2-methyl-anthrachinon) $C_{15}H_{10}O_5$

CO
· CH_3
= HO · [Strukturformel] · OH
OH CO

Darstellung (s. S. 1002). Goldglänzende Blättchen. F. 165° oder ein wenig höher. Löslich in heißem Weingeist. Das Chrysaron gleicht in seinem Verhalten zu verschiedenen Reagenzien dem Chrysophanol, nur ist es anscheinend in Benzol etwas leichter löslich als dieses. Von dem Emodin, Rhabarberon (Isoemodin)

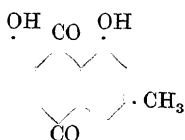
und Aloeemodin unterscheidet es sich insbesondere durch seine Unlöslichkeit in Natriummonocarbonat.

Über die *Synthese* s. S. KEIMATSU, J. HIRANO und T. TANABE (12).

Chrysophanol (Chrysophansäure, 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon) $C_{15}H_{10}O_4$

OH CO OH

$\cdot CH_3$

CO

Darstellung 1. aus Chrysarobin (nach O. FISCHER und H. GROSS [10, zit. auf S. 1009]). 20 g durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol gereinigtes Chrysarobin werden mit 500 g Eisessig übergossen; dann wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 50 g Chromsäure in 60 g Wasser derartig eingetragen, daß die Flüssigkeit im Sieden bleibt. Nachdem alle Chromsäure eingetragen, läßt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbad, setzt noch heiß etwas Wasser zu und gewinnt beim Erkalten eine rohe Chrysophansäure. Man krystallisiert aus Benzol-Weingeist um. Je 3—4 g dieser Rohsäure werden mit 20 cm³ Eisessig und 15 cm³ konzentrierter Salzsäure in geschlossener Röhre 2—3 Stunden auf 190° erhitzt. Das Gemisch von Chrysophansäure und Emodin wird mit Wasser herausgespült und mit verdünnter Sodalösung gekocht. Nach vollständigem Erkalten filtriert man die Chrysophansäure (das Emodin ist in Lösung gegangen) und wiederholt das Verfahren, bis eine Probe der Chrysophansäure in Äther oder Benzol gelöst eine damit geschüttelte Sodalösung nur noch minimal rosa färbt (Verfahren von ROCHLEDER).

TSCHIRCH und HIEPE lösen das Gemisch von Chrysophanol und Emodin in heißem Toluol und gießen die noch warme Lösung in die 5—6fache Menge Petroläther. Das Emodin scheidet sich aus, Chrysophanol bleibt in Lösung.

Zur Befreiung der aus Chrysarobin gewonnenen Chrysophansäure von Methoxyl kann man nach OESTERLE in die Lösung der Chrysophansäure in Benzol feingepulvertes Aluminiumchlorid (2 Teile auf 1 Teil Chrysophansäure) eintragen. Man erhitzt das sich bald blau färbende Gemisch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und ausgewaschen. Man zieht den Inhalt des Filters mit verdünnter Natronlauge aus und fällt mit Salzsäure. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen in Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Aus der von einem roten Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit krystallisiert Chrysophansäure. F. 193°. Die weitere Reinigung erfolgt am besten über das Acetat. Man verseift es durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge, fällt mit Säure und krystallisiert aus Benzol.

2. Darstellung aus pflanzlichem Material. WARREN DE LA RUE und H. MÜLLER (46, zit. auf S. 1010) kochten zerkleinerte, zuerst mit Wasser macerierte und dann wieder getrocknete Rhabarberwurzel mit Benzol aus und destillierten den größten Teil des Benzols ab. Die beim Erkalten entstehende Ausscheidung wurde abgepreßt und wiederholt aus Benzol, Eisessig, Amylalkohol oder Weingeist umkrystallisiert.

HESSE zieht Rhabarber mit Äther am Rückflußkühler aus, trennt von der sich ausscheidenden braunroten Harzmasse ab, durchschüttelt die ätherische Lösung mit einer Sodalösung, bis diese sich nur noch wenig färbt, destilliert den Äther ab und erhält so Rohchrysophanol.

Über die Reinigung des Chrysophanols s. unter 1.

Eigenschaften. Aus Benzol goldglänzende, braungelbe Blättchen. F. 196°. Unlöslich in Wasser, löslich in 1989 Teilen absolutem Alkohol von 15°, leichter in heißem Weingeist und Eisessig.

Unlöslich in den Lösungen der Alkalibicarbonate, löslich in den kochenden Lösungen der Carbonate zu roten Lösungen, die sich beim Erkalten unter Ausscheidung des Chrysophanols entfärben. Ammoniak löst allmählich mit intensiv purpurroter Farbe unter Bildung einer Ammoniakverbindung. Die mit den Ätzalkalien entstehenden purpurroten Lösungen werden durch Einleiten von Kohlensäure unter Abscheidung von Chrysophanol entfärbt. Durch Kochen mit Barytwasser, Strontianwasser oder verdünnter Kalkmilch entstehen die entsprechenden Erdalkaliverbindungen: amorphe kirschrote in heißem Wasser kaum lösliche Flocken. Die heiße weingeistige Lösung des Chrysophanols gibt mit der heißen wäßrigen Lösung von Bariumhydroxyd (in kleinem Überschuß zugesetzt) eine kirschrote flockige Fällung, die nach Waschen mit verdünntem Weingeist und Trocknen im Exsiccator die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_4 \cdot Ba(OH)_2 + H_2O$ zu besitzen scheint.

Über eine Synthese des Chrysophanols s. Naylor jun. und J. H. Gardner (14a).

Monoacetyl-chrysophanol $C_{15}H_9(CH_3CO)O_4$. Man löst Chrysophanol durch Erwärmen in Essigsäureanhydrid und läßt die Lösung 8 Stunden bei 85° stehen. Man läßt verdunsten und krystallisiert die ausgeschiedenen Nadeln aus der geringsten Menge Eisessig um.

Gelbe Nadeln. F. 152°. Ziemlich leicht in Weingeist löslich. Diese Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote, mit wenig Kalilauge eine schöne rote Färbung.

Diacetyl-chrysophanol $C_{15}H_8(CH_3CO)_2O_4$. Diese Verbindung entsteht durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Umkrystallisieren aus Essigsäure, Benzol oder Weingeist.

Blaßgelbe Blättchen. F. (nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol) 208°.

Chrysophanol-methyläther. Man löst Chrysophanol in Kalilauge und schüttelt einige Zeit mit einem Überschuß von Dimethylsulfat. Das sich abscheidende Gemisch von unverändertem Chrysophanol, dessen Mono- und Dimethyläther und einer noch unbekannten Substanz wird mit verdünnter Natronlauge so lange ausgekocht, bis das Filtrat kaum noch rot gefärbt ist. Man leitet in die Filtrate Kohlensäure ein, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn durch Kochen in verdünnter Natronlauge. Beim Erkalten scheidet sich der Monomethyläther aus. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von Säure ein Gemisch von Chrysophanol und dem Methyläther gewinnen, die man nochmals zur Methylierung verwenden kann. Der Monomethyläther wird wiederholt aus verdünnter Essigsäure und aus Weingeist umkrystallisiert.

Der in verdünnter Natronlauge unlösliche Anteil wird in Essigsäure gelöst; die Lösung wird mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und einige Zeit mit Blutkohle gekocht. Die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle werden mehrmals in derselben Weise umkrystallisiert, dann in einer Mischung von 70 Teilen 96proz. Weingeist und 30 Teilen Wasser durch Erwärmen gelöst. Aus dem beim Erkalten in Lösung Bleibenden wird der Dimethyläther durch Wasserzusatz oder durch Eindampfen gewonnen und durch mehrmaliges Krystallisieren aus Essigsäure oder verdünntem Weingeist gereinigt. Der Dimethyläther läßt sich auch durch Methylierung des Monomethyläthers gewinnen.

Chrysophanol-monomethyläther $C_{14}H_5O_2CH_3(OH)(OCH_3)$. Orangefarbene Nadeln. F. 204°. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löslich.

Acetyl-Chrysophanol-monomethyläther $C_{14}H_5O_2CH_3(OCOCH_3)(OCH_3)$. Man kocht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Krystallisieren aus Essigsäure und dann aus Weingeist.

Citronengelbe Nadeln. F. 204—205°.

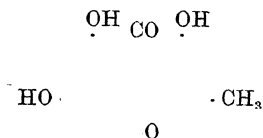
Chrysophanol-dimethyläther $C_{14}H_5O_2CH_3(OCH_3)_2$. Derbe, goldorangefarbene Nadeln. F. 195°.

Leicht löslich in Eisessig, Weingeist, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol und einer wäßrigen Lösung von Pyridin, sehr wenig in heißem Wasser, Äther oder Petroläther. Wird aus der weingeistigen Lösung durch Petroläther zum größten Teile ausgeschieden. In konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

Frangula- (Rhabarber-) Emodin (1, 6, 8-Trioxy-3-methyl-anthrachinon) $C_{15}H_{10}O_5$

OH CO OH

HO · · CH_3

O

Darstellung. 1. Verfahren von OESTERLE. Man zieht Frangularinde mit kaltem verdünntem Ammoniak aus und fällt mit Salzsäure. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Weingeist ausgezogen, der Auszug einige Zeit mit Salzsäure erhitzt. Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet ihn scharf und zieht ihn mit heißem Toluol aus. Daraus scheidet sich das Emodin ab. Es wird wiederholt unter Zusatz von Blutkohle aus Toluol und zuletzt aus Eisessig krystallisiert.

2. Verfahren von ROULIER und DUBREUIL (23). Faulbaumrinde wird mit dem fünffachen ihres Gewichts 97proz. Weingeist, der auf 5 l 1 g Salzsäure enthält, $^1/_2$ Stunde auf 75° erhitzt. Nach dem Erkalten wird unter Druck abgepreßt, dann filtriert; der Weingeist wird abdestilliert, der Rückstand im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und das trockene im Mörser gepulverte Extrakt mit Benzin bis zum farblosen Ablaufen extrahiert. Der Rückstand wird im Luftstrom getrocknet und im Mörser mit 5proz. Ammoniak behandelt, bis sich dieser nicht mehr rot färbt. Die filtrierte Flüssigkeit wird in Gegenwart von Äther mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Äther wird abdestilliert, der Rückstand, nachdem er durch Abkühlen oder 48stündiges Stehenlassen erhärtet, im Minimum 5proz. Ammoniak gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit einem geringen Überschuß Salzsäure versetzt; der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Man löst nochmals in Ammoniak und wiederholt die soeben angegebene Behandlung. Der Niederschlag wird über Schwefelsäure getrocknet. Man löst das Pulver in Äther und schüttelt die filtrierte Lösung mit 5proz. Ammoniak. Man befreit die ammoniakalische Lösung auf dem Dampfbad von jeder Spur Äther und fällt dann das Emodin, indem man tropfenweise Salzsäure bis zur bleibenden Trübung hinzugibt. Man läßt in einem großen Wasserbad möglichst langsam erkalten. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren gewonnen, zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und nach dem Dekantieren wieder über Schwefelsäure getrocknet. Man löst ihn in wenig warmem 97proz. Weingeist, filtriert, läßt langsam verdunsten und wiederholt mit dem gewonnenen Produkt dieselbe Operation noch 2—3mal.

Eigenschaften. Tief rotorange gefärbte Nadeln mit starkem Oberflächenglanz. F. 254°. Löslich in Äthylalkohol, Amylalkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol. In Ammoniak mit roter blaustichiger Farbe löslich.

Erhitzt man Frangulaemodin einige Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure, bringt dann mittels eines Glasstabes einige Tropfen der Lösung in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht eine kirschrote Färbung (Unterschied gegenüber Aloeemodin s. S. 1021). Übergießt man einige Krystalle von Frangulaemodin mit kaltem Barytwasser, so färben sich die Krystalle sofort dunkel und

die Flüssigkeit nimmt nach wenigen Sekunden eine intensiv kirschrote Färbung an (Unterschied gegenüber Aloeemodin).

Spektralanalytisches Verhalten s. (2). Synthese s. R. EDER und C. WIDMER (9).

Triacetyl-emodin $C_{15}H_7(CH_3CO)_3O_2$. Man kocht 1 Teil Frangulaemodin 1 Stunde mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid und $1^1/_2$ g Natriumacetat. Man fällt mit Wasser in der Wärme und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig.

Hellgelbe Nadeln oder flache Prismen. F. 196—197°.

Dibenzoyl-emodin $C_{15}H_8(C_6H_5CO)_2O_5$. Darstellung wie die des Tribenzoyl-aloeemodins s. S. 1022.

Bräunlichgelbe Nädelchen. F. 225°. Leicht löslich in Chloroform und Toluol. Wird aus der Lösung in Chloroform durch Weingeist, aus der in Toluol durch Petroläther ausgeschieden.

Trimethyl-emodin $C_{15}H_7(OCH_3)_3O_2$. Man bringt das Emodin mit 3 Mol. Kaliumhydroxyd in Lösung und dampft zur Trockne ab. Den Rückstand zerreibt man sorgfältig, erhitzt ihn auf dem Wasserbad und setzt so lange unter Schütteln und zuletzt unter Erhitzen im Ölbade auf 140—150° überschüssiges Dimethylsulfat zu, bis die ganze Masse gelb geworden ist. Wenn nötig muß diese Operation wiederholt werden. Man fällt mit Wasser, trocknet die Fällung und krystallisiert sie aus Essigäther.

Feine hellgelbe, sehr voluminöse Nadeln. F. 225°.

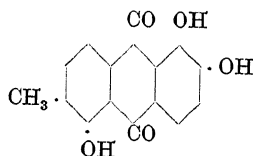
Morindon (1,2,5-Trioxy-6-methylanthrachinon) $C_{15}H_{10}O_5$

CO OH

· OH

CH_3 ·

CO

OH

Darstellung. Der bei der Hydrolyse des Morindins (s. S. 1002) erhaltene Niederschlag wird aus 70proz. Weingeist krystallisiert.

Eigenschaften. Aus verdünntem Weingeist scheidet sich Morindon als feines rotbraunes, metallisch-bronzeähnlich glänzendes Krystallpulver aus. Aus Toluol kurze, derbe, gekrümmte, fächerförmig angeordnete zinnoberrote Nadeln. Sublimation ergibt lange orangerote Nadeln. F. 281—282° (korr.). Leicht löslich in Weingeist, Methanol, Äther, Essigäther, Benzol, Xylol, Pyridin und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure und Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich. Die alkalische Lösung wird auf Zusatz von Kaliumcarbonat rötlich und verblaßt langsam. Aus der ammoniakalischen Lösung scheiden sich allmählich blauviolette Flocken aus. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Barytwasser, so fällt das Bariumsalz als flockiger kobaltblauer Niederschlag. Durch Alaunlösung entsteht ein roter Lack. Durch Ferrichlorid wird eine Lösung von Morindon grünschwarz.

Spektralanalytisches Verhalten und Färbevermögen s. O. A. OESTERLE und E. TISZA (17).

Synthese s. R. A. JACOBSON und R. ADAMS (11) und R. BHATTACHARYA und J. L. SIMONSEN (4).

Triacetylmorindon $C_{21}H_{16}O_8$. Man erhitzt Morindon 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Umkrystallisieren aus Eisessig.

Hellgelbe Nadeln. F. 249° (nach Sintern bei 243°).

Tribenzoylmorindon $C_{36}H_{22}O_8$. 1 g Morindon wird mit 5 cm³ Pyridin gemischt; unter Eiskühlung werden 2 g Benzoylchlorid allmählich hinzugefügt. Nach 30 Minuten gießt man in Wasser und verreibt das abgeschiedene Öl mit heißem Weingeist. Umkrystallisieren aus Eisessig.

Feingelbe Nadeln. F. 218—219°.

Morindon-trimethyläther $C_{18}H_{16}O_5$ *und Morindon-monomethyläther* $C_{16}H_{12}O_5$. 3 g Morindon werden mit einer Lösung von 12 g Ätzkali in 15 cm³ Wasser gemischt, worauf man auf einmal 15 cm³ Dimethylsulfat hinzufügt. Die Mischung wird stark gerührt; nach Beendigung

der Reaktion werden nochmals dieselben Mengen Ätzkali und Dimethylsulfat hinzugesetzt. Man filtriert durch Tuch, kocht den Rückstand mit verdünntem Alkali und wiederholt diese Behandlung dreimal. Man verreibt den Rückstand mit viel Chloroform, das den Trimethyläther löst, das Kaliumsalz des Monomethyläthers ungelöst zurückläßt. Man dampft das Chloroform ab, löst den Rückstand in heißem Toluol und wäscht die Lösung mit heißem verdünntem Alkali. Dann filtriert man die Toluollösung, dampft das Toluol im Dampfstrom ab und krystallisiert aus Eisessig.

Hellgelbe Nadeln. F. 229°. Unlöslich in Alkalien, löslich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

Das Kaliumsalz des Monomethyläthers wird in heißem Wasser suspendiert und mit Salzsäure zersetzt. Der Niederschlag wird aus Eisessig krystallisiert. Man kann den Äther auch bereiten, indem man 0,5 g Morindon mit Natriummethylat (aus 1,3 g Natrium) und 0,8 g Jodmethyl in zugeschmolzener Röhre 8 Stunden lang bei 100° erhitzt. Man gießt in Wasser, setzt Kalilauge hinzu, kocht, filtriert und wäscht das unlösliche Kaliumsalz mit heißer verdünnter Lauge, bis die Waschwässer nur noch schwach gefärbt sind. Man zersetzt das Salz mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig.

Irisierende braune Nadeln. F. 248°. Leicht löslich in Chloroform, Toluol und heißem Eisessig, weniger in Äther und Essigäther und sehr wenig in Weingeist. In Schwefelsäure mit ähnlicher Farbe löslich wie Morindon; auf Zusatz von Salpeter wird die Farbe grünrot. Mit rauchender Salpetersäure vorübergehend rot, dann rotbraun. Bildet rote, wenig lösliche Natrium- und Kaliumsalze, deren Lösungen eine schwache an Eosin erinnernde Fluorescenz zeigen.

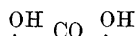
Diacetylmorindon-monomethyläther $C_{20}H_{16}O_7$. Man erhitzt den Monomethyläther 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Krystallisieren aus Eisessig.

Gelbe hexagonale Prismen. F. 245—246°. Wenig löslich in heißem Weingeist.

Rhein (1, 8-Dioxy-anthrachinonkarbonsäure [3]) $C_{15}H_{10}O_6$

OH CO OH

·COOH

CO

Darstellung. Man zieht Rhabarber (gröblich zerkleinert) am Rückflußkühler gründlich mit (wiederholt erneuertem) Äther aus. Der Äther wird mit wäßriger Sodalösung geschüttelt; letztere wird nach Übersättigung mit Salzsäure ausgeäthert. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand mit wenig erwärmtem Alkohol behandelt, der Rhein nur wenig löst. Man krystallisiert aus Acetessigester (Hesse) oder aus Pyridin und wäscht mit Weingeist (Oesterle).

Eigenschaften. Sublimierbare kleine gelbe Nadeln. F. 321°. Kochendes Wasser löst nur Spuren. Sehr schwer löslich in Weingeist, Methanol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Äther, Petroläther.

Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch ein Körnchen Natriumnitrat allmählich in Gelb übergeht. Erwärmt man die rote Lösung mit ein wenig Kaliumpersulfat, so färbt sie sich violett; erhitzt man mit mehr Kaliumpersulfat stärker, so entfärbt sich die Flüssigkeit.

Die Lösung in verdünntem Ammoniak ist rot mit einem Stich in Violett und geht am Licht durch Violett allmählich in Blau über. Aus der roten ammoniakalischen Lösung scheiden Barium- und Calciumchlorid rot gefärbte Flocken aus, die überstehende Flüssigkeit wird farblos (bei Aloeemodin bleibt die Flüssigkeit rot gefärbt). Silbernitrat erzeugt in der weingeistigen Rheinlösung sofort einen gelben Niederschlag (Unterschied gegenüber Aloeemodin).

In verdünnter Kali- und Natronlauge mit roter Farbe löslich; mit 50proz. Kalilauge bildet es violette Klumpen, die sich mit Wasser rot lösen. Setzt man zu der roten Lösung in Kaliumcarbonatlösung dieses in Substanz und erwärmt, bis sich alles gelöst hat, so erhält man nach dem Erkalten eine gallertige rot

gefärbte Ausscheidung, aber violette Flocken, wenn man statt Kaliumcarbonat 50proz. Kalilauge nahm.

Diacetylrhein $C_{15}H_8(CH_3CO)_2O_6$. 1,1 g Rhein wird mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenem Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Stunden bei 90—100° erhitzt. Das durch Wasser ausgeschiedene Produkt wird mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. TUTIN und CLEVER erhitzen Rhein 1 Stunde lang mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von ein wenig Camphersulfonsäure oder Pyridin.

Eigenschaften. Kleine glänzende, gelbe Nadeln. F. 258° (247—248°). Schwer löslich in Weingeist, Benzol, Toluol, Aceton und Essigäther. Konzentrierte Schwefelsäure und Alkalien lösen mit roter Farbe. Leicht in Sodalösung löslich. In heißem Xylol löst es sich auf, scheidet sich aber dann plötzlich aus der heißen Lösung mit unverändertem Schmelzpunkt aus, löst sich aber dann nur noch in Alkalien.

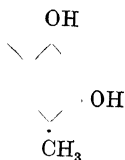
Dibenzoylrhein $C_{15}H_8(C_6H_5CO)_2O_6$. Durch Benzoylieren des Rheins mit Benzoylchlorid und Kalilauge erhält man das Kaliumsalz des Dibenzoylrheins. Man löst in heißem Eisessig und erhält beim Abkühlen Dibenzoylrhein. Man krystallisiert noch einmal um. Gelblichbraune Prismen. F. 262°. Kann aus seiner Lösung in Chloroform durch Alkalien ausgeschüttelt werden.

Rheochrysidin (Frangulaemodin-methyläther, 1,6,8-Trioxy-3-methylanthrachinon-methyläther) $C_{16}H_{12}O_5 = C_{15}H_9O_4OCH_3$.

Darstellung. Das durch Erhitzen des Rheochrysins mit verdünnten Säuren entstandene Aglykon wird aus Benzol krystallisiert.

Eigenschaften. Aus der erkaltenden Lösung ausgefallene kleine gelbe glänzende Krystalle, bei langsamem Verdunsten monokline fast rechteckige Blättchen. F. (im ROTHschen Apparat) 206—207°.

Unlöslich in Wasser, absolutem Alkohol, 92proz. Weingeist und kaltem Methanol, ein wenig in warmem. Fast unlöslich in Aceton, ein wenig löslich in Essigäther, Eisessig, Äther, Chloroform, Benzol und Toluol, gut löslich in Pyridin. Schwer löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda und Ammoniak, der sich jedoch nach einiger Zeit leicht rosa färbt.

Rubiadin (1,3-Dioxy-4-methyl-anthrachinon)

Darstellung. Man löst Rubiadinglucosid in konzentrierter Schwefelsäure, mischt nach 3 Stunden mit Wasser und erhitzt die Flüssigkeit nach 2 Stunden bis nahe zum Kochen. Das Rubiadin wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und erst aus Weingeist, dann aus Benzol krystallisiert.

Eigenschaften. Glänzende gelbe Nadeln, die bei 290° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen sublimiert es unter Hinterlassung von ein wenig Kohle unverändert zu einem gelben krystallinischen Sublimat.

Fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Äther, Weingeist, Benzol und Eisessig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ein schwaches Absorptionsband im Rot. Die alkalischen Lösungen sind rot. In kochendem Barytwasser geht es mit roter Farbe in Lösung; beim Abkühlen scheiden sich Nadeln der Bariumverbindung aus. Unlöslich in kochendem Kalkwasser. Die weingeistige Lösung fällt nicht mit Bleicetat, und gibt mit Kupferacetat einen braunen Niederschlag.

3. Anthranole.

Aloeemodinanthranol $C_{15}H_{12}O_4$.

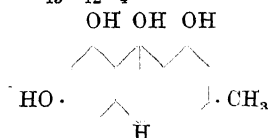
Darstellung. 5 g Barbaloin werden mit 10 g Borax und 100 g Wasser (am besten unter Zusatz von 2 g Phenylhydrazin-hydrochlorid) 2¹/₂ Stunden auf freiem Feuer unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure versetzt und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird durch Ausschütteln mit Wasser von Salzsäure, durch Natr. sulf. sicc. vom Wasser befreit und dann konzentriert. Das dabei ausfallende Pulver wird abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und wiederholt aus Benzol umgeschieden.

Eigenschaften. Blaßgelbe Nadeln (aus 75proz. Essigsäure) F. 194—195⁰ (HAUSER). Löslich in Weingeist und Aceton, schwer in Benzol und Äther. Die Lösung in konzentrierter Boraxlösung zeigt grünliche Fluorescenz. Die orangefarbene Lösung in Natronlauge wird langsam an der Luft, rascher durch Kochen nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd rot und purpurfarben. Mit Selenigsäure-Schwefelsäure zunächst braun; dann fließen grüne Streifen ab; zuletzt wird die Flüssigkeit schwarzblau und schwarz. Reduziert alkalische Kupferlösung in der Kälte.

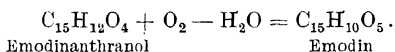
Frangula-emodinanthranol $C_{15}H_{12}O_4$

OH OH OH

HO· ·CH_3

H

Darstellung s. S. 1004 u. 1011. Die endgültige Reinigung erfolgt durch Krystallisation aus Essigäther.

Eigenschaften. Fast farblose schwach gelbliche Krystalle. F. 280⁰. Schwer löslich in Weingeist, Äther und Essigäther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz, die rasch in kirschrote Farbe übergeht. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, bei langem Stehen in Grün übergehender Farbe. Luftsauerstoff oxydiert in alkalischer Lösung zu Emodin.

$$\underset{\text{Emodinanthranol}}{C_{15}H_{12}O_4} + O_2 - H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5}.$$

Triacetyl-emodinanthranol $C_{15}H_8O_4(CH_3CO)_4$. Aus Anthranol durch halbstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Man fällt mit Wasser, wäscht mit Weingeist und krystallisiert daraus.

Hellgelbe Täfelchen. F. 197⁰. Sehr schwer in heißem Weingeist, Äther und Benzol löslich. Die weingeistige ätzalkalische gelbe Lösung wird allmählich kirschrot. Die weingeistige, besonders die sehr verdünnte Lösung fluoresciert mit hellblauer Farbe.

Rhamnikogenol (Pentaoxy-methylanthranol) $C_{15}H_{12}O_6$. *Darstellung* s. S. 1013. Rehbraunes krystallinisches Pulver aus mikroskopischen schwachgelben Prismen. F. 177⁰. Bringt man es in den auf 160⁰ erwärmten Bloc Maquenne, so schmilzt es nicht bei 177⁰, sondern entfärbt sich, verflüchtigt sich bei 190⁰ und schmilzt unter Schwärzung bei 193⁰.

Unlöslich in Wasser, löslich in Äthylalkohol, Methanol, Aceton, Äther und Essigäther. Die Lösungen in Methanol, Äthylalkohol und Aceton besitzen grünliche Fluorescenz und zersetzen sich rasch unter Bildung eines unlöslichen schwarzen Stoffs, etwas besser hält sich die essigätherische Lösung.

Schüttelt man die ätherische Lösung mit dem gleichen Raumteil Wasser und einigen Tropfen Ammoniak, so nimmt die wäßrige Schicht die charakteristische Purpurfärbung der Oxymethylanthrachinone an (BORNTRÄGERsche Reaktion).

Mit konzentrierter Schwefelsäure gelbe, mit Salpetersäure orangefarbene Lösung. Die absolut-alkoholische Lösung gibt mit verdünnter Ferrichloridlösung (1 : 10) eine smaragdgrüne Färbung.

Eine 2proz. Lösung von Ätznatron färbt Rhamnikogenol graublau, ohne es in der Kälte zu lösen; beim Erwärmen löst es sich unter allmählich stärker werdender Rotfärbung. 15proz. Natronlauge löst in der Kälte zu rotvioletter Lösung. Rührt man eine Suspension von Rhamnikogenol in Wasser mit einem vorher in 15proz. Natronlauge getauchten Glasstab, so löst es sich rasch zu rosafarbener grünfluorescierender Lösung. Ammoniak gibt sofort eine rotviolette grünfluorescierende Lösung. Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht.

Verdünnt man die gesättigte methanolische Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser und setzt auf 1 cm³ der trüben Lösung 1 Tropfen glycerinhaltigen Saft von Russula delica, so klärt sich die Flüssigkeit, wird erst grün, dann innerhalb 24 Stunden grünbraun.

Literatur.

Anthranolglucoside und Aglucone der Anthracenglucoside.

(*1*) Arch. der Pharm. **237**, 86 (1899). — (*2*) Ebenda **237**, 701 (1899).

(*3*) R. COMBES: Sur un procédé de préparation et de purification des dérivés oxyanthrachinoniques et oxynaphthoquinoniques en général, du juglon et de l'émodine en particulier. Bull. Soc. Chim. France [4] **1**, 800 (1907). — (*3a*) BÉGUIN, C.: Le polydatoside, glucoside nouveau, extrait du Polygonum cuspidatum SIEB. et ZUCC. Pharm. acta Helvet. **1**, 122 (1926). — (*4*) BHATTACHARYA, R., u. J. L. SIMONSEN: Journ. Ind. Inst. Science **10 A**, 6 (1927); nach Chem. Zentralblatt **1927 II**, 1476. — (*5*) BRIDEL, M., u. C. BÉGUIN: Application de la méthode biochimique de recherche de glucosides hydrolysables par la rhamnodiastase à l'étude des racines fraiches du Polygonum cuspidatum SIEB. et ZUCC. Obtention d'un glucoside nouveau, le Polydatoside. C. r. d. l'Acad. des sciences **182**, 157 (1926); Bull. Soc. Chim. biol. **8**, 136 (1926). — (*6*) BRIDEL, M., u. C. CHARAUX: Le rhamnicoside, glucoside nouveau, générateur du vert de Chine, retiré de l'écorce de tige du Nerprun purgatif (Rhamnus cathartica L.). Journ. Pharm. et Chim. [8] **2**, 375 (1925). — (*6a*) Sur le frangularoside, nouveau rhamnoside de l'écorce de Bourdaine récemment séchée. C. r. d. l'Acad. des sciences **191**, 1374 (1930). — (*7*) Les produits de l'hydrolyse fermentaire du rhamnicoside: primeverose et rhamnicogénol. La répartition du rhamnicoside, dans le genre Rhamnus. Ebenda [8] **2**, 427 (1925). — (*8*) Recherches sur la composition chimique, de l'écorce de tige du nerprun purgatif (Rhamnus cathartica L.). Le rhamnarticoside, complexe glucosidique instable; le rhamnicoside, glucoside générateur du vert de Chine et ses produits d'hydrolyse, primevérose et rhamnicogénol. Ann. de Chimie [10] **4**, 79 (1925).

(*9*) EDER, R., u. C. WIDMER: Helv. chim. Acta **6**, 966 (1923).

(*10*) GRAEBE, C., u. L. LIEBERMANN: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 14, 332 (1869).

(*11*) JACOBSON, R. A., u. R. ADAMS: Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 283. — (*11a*) JOACHIMOWITZ: Pharm. Monatshefte **1924**, 134.

(*12*) KEIMATSU, S., J. HIRANO u. T. TANABE: Journ. Pharm. Soc. Jap. Nr. 564 (**49**, Nr. 2), 148—156; ebenda (Nr. 5) 419. — (*13*) KRASSOWSKI, N.: Die chemische Untersuchung der Früchte des Wegdorns (Rhamnus cathartica L.). Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., Chem. Teil **40**, 1510 (1908).

(*13a*) MARSHALL, PH. G.: Journ. Chem. Soc. London **1931**, 3206. — (*14*) MOSSLER, G.: Über den Nachweis von Aloe in Gemischen mit Auszügen oxymethylanthrachinonhaltiger Drogen und die Erkennung letzterer durch die Krystallform der isolierten Oxymethylanthrachinone. Pharm. Post **46**, 325 (1913).

(*14a*) NAYLOR jun., CH. A. u. J. H. GARDNER: Über eine Synthese der Chrysophansäure. Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 4114 (1931).

(*15*) OESTERLE, O. A., u. W. SYPKENS-TOXOPÉUS: Über Frangula- (Rheum-) Emodin. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **49**, 353 (1911). — (*16*) Über die Konstitution des Frangula- (Rheum-) Emodins. Arch. der Pharm. **246**, 311 (1911). — (*17*) OESTERLE, O. A., u. E. TISZA: Ebenda **245**, 549ff. (1907).

(*18*) PEDERSEN, G.: Beiträge zur Kenntnis der Aloe. Arch. der Pharm. **236**, 200 (1898). — (*19*) PERKIN, A. G.: Some constituents of the root of Polygonum cuspidatum. Journ. Chem. Soc. London **67**, 1084 (1895).

(*20*) ROSENTHALER, L.: Pharm. Zentralhalle **70**, Nr. 36 (1929). — (*21*) Über Barbaloin. Pharm. acta Helv. **4**, 128 (1929). — (*22*) Über ein Aloin des Handels. Ebenda **5**, 59 (1930). —

(23) ROULIER, C., u. R. DUBREUIL: Sur la préparation de l'émodine pure. Bull. soc. pharm. Bordeaux **66**, 145 (1928); Bull. Sciences Pharmacol. **36**, 136 (1929).

(24) SCHUNCK, E., u. L. MARCHLEWSKI: Supplementary notes on Madder colouring matters. Journ. Chem. Soc. London **63**, 969 (1893). — (25) SCHWABE, P.: Über die chemischen Bestandteile von Cortex frangulae (Rhamnus frangula) und Cascara sagrada (Rhamnus purshiana). Arch. der Pharm. **226**, 569 (1888). — (25a) SIEGRIST: Inaug.-Dissert. Basel 1932. — (26) SIMONSEN, J. L.: Morindone. Journ. Chem. Soc. London **113**, 766 (1918). — (27) SMITH, T., u. H.: Chem. Gaz. **1851**, 107; Monthly Journ. med. Science **1851**, Februar.

(28) TAMBACH, R.: Zwei neue Sennaglykoside. Pharm. Zentralhalle **54**, 667 (1913). — (29) TSCHIRCH, A., u. U. CHRISTOFOLETTI: Über die Rhaponticwurzel. Arch. der Pharm. **243**, 443 (1905). — (30) TSCHIRCH, A., u. J. EDNER: Wertbestimmung des Rhabarbers. Ebenda **245**, 150 (1907). — (31) TSCHIRCH, A., u. E. HIEPE: Beiträge zur Kenntnis der Senna. Ebenda **238**, 427 (1900). — (32) Versuch einer Wertbestimmung der Senna und anderer Drogen, welche Oxymethyl-Anthrachinone enthalten. Pharm. Post **34**, 105 (1901).

(33) WALIASCHKO, N., u. N.. KRASSOWSKI: Über die Bestandteile der Früchte des Wegdorns (Rhamnus cathartica L.). Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., Chem. Teil **40**, 1502 (1908). — (34) WARIN, J.: Sur le dosage des principes actifs de l'écorce de bourdaine. Journ. Pharm. et Chim. [6] **21**, 253 (1905).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Anthracenglucoside[1].

Von **C. WEHMER** und **W. THIES**, Hannover.

Vorkommen: In Blättern, Rinden, Wurzeln, Rhizomen einer Mehrzahl von Familien. Dargestellt aus folgenden Pflanzen:

1. Rhabarber:
   Chrysophanein, *Rheochrysin*, *Emodinglucosid*, *Rheinglucosid* (diese 4 als *Rheopurgarin*), *Glucochrysaron*, *Rhapontin*.
2. Rinde von Rhamnus-Arten:
   Glucofrangulin, *Frangulin*, *Rhamnocathartin*, *Rhamnoxanthin*, *Frangularosin*, *Shesterin* (*Jesterin*), *Rhamnicosin*, *Rhamnarticosin*, „*Peristaltin*" (?).
3. Polygonum cuspidatum:
   Polygonin (*Cuspidatin*) und *Polydatosin*.
4. Sennesblätter:
   „*Glucosennin*" (?), „*Sennaglucosid*" (?).
5. Chay- und Krappwurzel:
   Rubiadinglucosid, *Ruberythrinsäure*, *Purpuringlucosid* (?).
6. Morindawurzel:
   Morindin.
7. Aloe:
   Barbaloin, *Isobarbaloin*, *β-Barbaloin*, *Nataloin*, *Homonataloin*, *Sicaloin* (?)

Übersicht.

a) Oxyanthrachinonglucoside:
Ruberythrinsäure, *Purpuringlucosid* (?).

b) Oxymethylanthrachinonglucoside:
Rubiadinglucosid, *Morindin*, *Glucofrangulin*, *Frangulin*, *Rhamnocathartin*, *Rhamnoxanthin*, „*Glucosennin*", „*Sennaglucosid*", *Polygonin* (*Cuspidatin*), *Chrysophanein*, *Rheochrysin*, *Emodinglucosid* und *Rheinglucosid*, zusammen als *Rheopurgarin*, „*Glucochrysaron*".

c) Anthranolglucoside:
Shesterin (Jesterin), *Rhamnicosin*, *Rhamnarticosin*, *Frangularosin* (Frangularosid), *Polydatosin* (Polydatosid), *Rhapontin* (Rhaponticin), „*Peristaltin*", *Aloine*.

[1] Literaturnachweise s. Note 1, S. 844. Dazu noch A. TSCHIRCH: Pharmakognosie **2**, 2. Abt., 1435, 1917, sowie ROSENTHALER, S. 1032 dieses Bandes.

Aglucone dieser Glucoside, zum Teil frei vorkommend, sind:
zu a: Alizarin, Purpurin und Aloe-Emodin.
zu b: Cascarol, Chrysaron, Chrysophanol, Morindon, Frangula- (Rhabarber-) Emodin, Nataloe-Emodin, Methyl-nataloe-Emodin, Rhein, Rheochrysidin, Rubiadin.
zu c: Aloe-Emodinanthranol, (s. auch Bd. 2, S. 359): Rhamnicogenol, Frangula-Emodin-anthranol.

a) Oxyanthrachinonglucoside.

1. Ruberythrinsäure *(Rubiansäure, Alizaringlucosid)*, $C_{26}H_{28}O_{14}$.

Vorkommen:
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Oldenlandia umbellata* L.; im Wurzelstock (= *Chaywurzel, „Indischer Krapp“*). — (*Coffeoideae*): *Rubia tinctorum* L., Krapp; in der *Krappwurzel* = *„Krapp“* (neben den Krappglucosiden *Purpuringlucosid* und *Rubiadinglucosid* und den Agluconen *Alizarin* und *Purpurin*).

2. Purpuringlucosid (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Rubia tinctorum* L., Krapp; in der *Krappwurzel* (*Krapp*). — *R. Munjista* Roxb. (*R. cordifolia* L.), Ostindischer Krapp[1]; in der Wurzel (*Munjeet, Munjert*). — *R. sikkimensis* Krz.; ebenso. — *R. hypocaria* DC. — *R. corymbosa* DC. und andere *R.*-Arten.

b) Oxymethylanthrachinone.

3. Rubiadinglucosid, $C_{21}H_{20}O_9$.

Vorkommen:
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Rubia tinctorum* L., Krapp; in der *Krappwurzel* (neben *Ruberythrinsäure, Purpurin-Glucosid* und dem Aglucon *Rubiadin*). — Voraussichtlich auch in anderen Krapp-Arten.

4. Morindin *(Morindonglucosid)*, $C_{27}H_{30}O_{15}$.

Vorkommen: In drei Morinda-Species.
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda umbellata* L.; in der Wurzelrinde (= *Mang-Koudu, Song-Koulong*) (neben freiem *Morindon* und *Trioxymethyl-Anthrachinon-Monomethyläther* und *Dihydroxymethyl-Anthrachinon*). — *M. citrifolia* L.; in Wurzelrinde (*Morindawurzel* = *„Soranjee“*). — *M. tinctoria* Roxb.; wie vorige! (Aglucon *Morindon*). — Andere *M.-Arten* (*M. longiflora* G. Don.) enthalten *kein Morindin*, sondern *Dioxymethylanthranol, Oxymethoxy-Methylanthrachinon* u. a.).

5. Glucofrangulin *(Frangulaemodin-Rhamnoglucosid)*, $C_{27}H_{30}O_{14}$.

Vorkommen: Siehe Nr. 6.

6. Frangulin (*Frangulaemodin-glucosid* = *Rhamnoxanthin* Nr. 8), $C_{21}H_{20}O_9$.

Vorkommen: Sekundär aus *Glucofrangulin*.
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus Frangula* L. (*Frangula Alnus* Mill.), Faulbaum; in Rinde, besonders von Stamm und Zweigen, auch in Knospen, Blättern und Früchten. — *R. catharticus* L., Kreuzdorn; in der Rinde, unsicher!

7. Rhamnocathartin *(Rhamnoxanthinglucosid)*, $C_{27}H_{30}O_{14}$.

Vorkommen:
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn, Purgierwegdorn; in den Früchten = *Kreuzbeeren* (neben den Glucosiden *Rhamnoxanthin, Shesterin* und *Xanthorhamnin* u. a.).

8. Rhamnoxanthin, $C_{21}H_{20}O_9$ (= *Frangulin* Nr. 6).

Vorkommen: Wie Nr. 7!

9. Glucosennin (?), $C_{22}H_{18}O_8$.

Vorkommen: In *Sennesblättern*, (von anderen bezweifelt!)
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia angustifolia* Vahl., Indische Senna-Cassie, in den *Sennesblättern*; anscheinend auch in Früchten (*Oxymethylanthrachinon-*

[1] Hier auch das Glucosid *Munjistin* (= *Purpuroxanthincarbonsäure*), in dieser Species an Stelle der *Ruberythrinsäure*.

ist erwiesen; ebenso in anderen *Cassia*-Arten: *C. alata* L., *C. glauca* LAM., *C. siamea* LAM., *C. speciosa* SCHRAD., *C. occidentalis* L., *C. obovata* COLL., *C. marylandica* L., Amerikanische Senna, *C. Tora* L.).

10. Sennaglucosid (?).

Vorkommen: Wie Nr. 9 (vielleicht identisch).

11. Polygonin *(Cuspidatin)*, $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Vorkommen:

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum cuspidatum* SIEB. et ZUCC.; im *Rhizom* (neben Glucosid *Polydatosin*), nicht in Blättern, Blüten, Früchten!

12. Rheopurgarin,

als Komplex der folgenden vier Glucoside: **Chrysophanein** $C_{12}H_{20}O_9$, **Rheochrysin** $C_{22}H_{22}O_{10}$, **Emodinglucosid** und **Rheinglucosid** (Aglucone: *Rhein*, *Emodin*, *Rheochrysidin* und *Chrysophanol* [= *Chrysophansäure*]).

Vorkommen: Im Rhizom von Rheumarten („*Rhabarber*").

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. (*Rh. tanguticum* TSCH.); Rhizom = *Chinesischer Rhabarber*. — *Rh. officinale* BAILL., ebenso. — Die gleichen Bestandteile voraussichtlich auch in *Rh. undulatum* L. (Rhizom als *Japanischer Rhabarber*), *Rh. Emodi* WALL. (desgl. als *Himalaya-Rhabarber*), vielleicht auch in anderen *Rhabarber*-Sorten, über die aber nur wenig genauere Angaben vorliegen.

13. Glucochrysaron *(Chrysaronglucosid)*, $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Vorkommen:

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum rhaponticum* L., Pontischer Rhabarber, im Rhizom = *Rhapontik* (s. Nr. 18). — Aglucon ist *Chrysaron* (= *Chrysorhapontin*?).

c) Anthranolglucoside.

14. Shesterin *(Jesterin)*, $C_{26}H_{30}O_{13}$.

Vorkommen:

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn, Purgierwegdorn; in den Früchten = *Kreuzbeeren* (neben den Glucosiden *Rhamnocathartin*, *Rhamnoxanthin* u. a.).

15. Rhamnicosin (*Rhamnicosid*[1], *Rhamnicogenol-Primverosid*), $C_{26}H_{30}O_{15}$ und Rhamnarticosin *(Rhamnarticosid)*.

Vorkommen:

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn, Purgierwegdorn; in der Rinde, in einem Komplex von l-Glucosiden.

16. Frangularosin *(Frangularosid)* (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus Frangula* L. (*Frangula Alnus* MILL.), Faulbaum; in der Rinde. Nach anderer Angabe hier *Glucofrangulin* und *Frangulin* (s. Nr. 5 und 6).

17. Polydatosin *(Polydatosid)* (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum cuspidatum* SIEB. et ZUCC.; im *Rhizom* (neben Glucosid *Cuspidatin* = *Polygonin*, s. Nr. 11).

18. Rhapontin *(Rhaponticin, Ponticin)*, $C_{21}H_{24}O_9$.

Vorkommen:

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum Rhaponticum* L., Pontischer Rhabarber; im Rhizom (*Rhapontik*) = *Österreichischer, Französischer, Englischer, Sibirischer Rhabarber*. — *R.-Species* unsicher; im Rhizom (*Altai-, Bucharischer, Anam-, Tientsin-Rhabarber* = Rhabarberarten der *Rhaponticum-Gruppe*); neben *Chrysopontin*, *Chrysorhapontin* u. a. (Aglucon = *Rhapontigenin* [= *Pontigenin*]).

[1] Die Endsilbe „*id*" für Glucoside ist sicher zweckmäßig, alle auf „*in*" endigenden Glucosidnamen lassen sich aber nicht gut umtaufen, und es ist im Interesse einer einheitlichen Nomenklatur empfehlenswert, auch — wie das hier geschehen — die neu hinzukommenden Namen dem anzupassen (s. auch S. 846, Note 2).

19. „Peristaltin“ (?) (keine Formel!),

anscheinend ein Gemisch von Glucosiden (Aglucone: *Chrysophanol, Cascarol* und *Emodinmonomethyläther* ?).

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus Phurshianus* DC., Amerikanischer Faulbaum; Rinde des Stammes (= *Cascara Sagrada, Amerikanische Faulbaumrinde*); Holz und Blätter enthalten *Oxymethylanthrachinone*.

20. Aloine.

Vorkommen: In der „*Aloe*“, dem eingedickten Saft der Blätter verschiedener Aloe-Arten.

α) **Barbaloin** (*Feroxaloin*), $C_{21}H_{20}O_9$.

Fam. **Liliaceae:** *Aloe ferox* (L.) MILL.; *Cap-Aloe*. — *A. abyssinica* LAM.; *Jaffaarabad-Aloe* (*Indische Aloe*). — *A.-Species* unsicher; *Uganda-Aloe*. — *A. Perryi* BACK.; *Socotra-Aloe* (= *Ostafrikanische Aloe*). — *A. vulgaris* var. *barbadensis* MILL.; *Barbados-Aloe*. — *A. vulgaris* var. *chinensis* BACK.; *Curaçao-Aloe* (= *Westindische Aloe*). — *A. socotrina* LAM. (*Zanzibar-Aloe* ?)[1] (*Socaloin*, nach anderen *Zanaloin*).

β) **Isobarbaloin,** $C_{21}H_{20}O_9$.

Fam. **Liliaceae:** *Aloe vulgaris* LAM. (*A. vera* L.); *Barbados-Aloe*. — *A. vulgaris* var. *chinensis* BACK.; *Curaçao-Aloe*. — *A. Perryi* BACK.; *Socotra-Aloe* (= *Ostafrikanische Aloe*). — *A. abyssinica* LAM.; *Indische Aloe* (spez. *Jaffarabad-Aloe*), nach späterer Angabe aber *kein* Isobarbaloin! — *A.-Species* unsicher; *Arabische Aloe* (*Moka-* oder *Aden-Aloe*).

γ) **β-Barbaloin,** $C_{20}H_{18}O_9$.

Fam. **Liliaceae:** *Aloe ferox* (L.) MILL.; *Cap-Aloe*. — *A.-Species* unsicher; *Uganda-Aloe*. — *A. Perryi* BACK.; *Socotra-Aloe* (= *Ostafrikanische Aloe*); (meist neben *Barbaloin*).

δ) **Nataloin,** $C_{23}H_{24}O_{10}$, und **Homonataloin,** $C_{22}H_{22}O_{10}$.

Fam. **Liliaceae:** *Aloe Barberae* DYER.; *Natal-Aloe*. — *A. socotrina* LAM.; *Zanzibar-Aloe* (?); zweifelhaft!

ε) **Sicaloin** (?), $C_{15}H_{20}O_7$.

Fam. **Liliaceae:** *Aloe vulgaris* LAM., in einer Sizilianischen Varietät.

24. Blausäureglucoside (Oxynitrilglucoside).

Von **L. ROSENTHALER,** Bern.

Mit 1 Abbildung.

Alle Stoffe dieser Gruppe sind dadurch charakterisiert, daß sie unter dem Einfluß hydrolysierender Agenzien (Enzyme, Säuren) neben Zuckern Oxynitrile liefern, die dann weiterhin in Blausäure und einen zweiten Stoff zerfallen[2].

Der Nachweis der Blausäureglucoside erfolgt entweder — wie bei allen Glucosiden — dadurch, daß man sie isoliert und die Produkte der hydrolytischen Zersetzung feststellt oder dadurch, daß man einen in geeigneter Weise hergestellten wäßrigen Auszug mit Enzym oder Säure hydrolysiert und die aus der eingangs gegebenen Definition ersichtlichen Stoffe nachweist und womöglich quantitativ bestimmt.

Eine Beschränkung auf den Nachweis, daß unter diesen Umständen Blausäure entstanden ist, genügt nicht, um die Behauptung aufzustellen, daß ein Blausäure*glucosid* vorhanden ist. Es ist nämlich damit zu rechnen, daß auch nichtglucosidische Blausäureverbindungen im Pflanzenreich vorkommen. *Ein* derartiger Fall ist bekannt (ROSENTHALER [39]).

[1] Die Stammpflanze der Handelssorten ist nicht immer sicher!

[2] Es ist wohl auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die der obigen Definition nicht entsprechenden Oxynitrile der reduzierenden Zucker, z. B. Glucosecyanhydrin, in Pflanzen vorkommen. Doch sind derartige Stoffe bisher nicht aufgefunden worden.

Die Identifizierung eines nicht isolierten Blausäureglucosids mit einem bereits bekannten kann, wenn außer der Blausäure der damit zum Oxynitril verbundene Stoff bekannt ist, in manchen Fällen durch Bestimmung des enzymolytischen Indexes nach BOURQUELOT (3a) erfolgen. Dieser Index ist für

Amygdalin	490	Amygdonitrilglucosid	517
Prulaurasin	359	Sambunigrin	281

a) Der Nachweis der Blausäure.

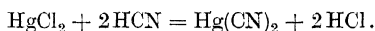
Die Zersetzung der Blausäureglucoside erfolgt meistens in den Säften und kalt hergestellten wäßrigen Auszügen von selbst, da sie fast immer Enzyme enthalten, welche die Glucoside hydrolysieren.

Im einzelnen geht man verschieden vor, je nachdem es sich um den Nachweis von Spuren oder von mehr als Spuren von Blausäure handelt.

1. Nachweis von Blausäurespuren (ROSENTHALER [40]).

Da Spuren von Blausäure entstehen können, wenn man wäßrige Pflanzenauszüge erhitzt, die Säuren, Zucker, Nitrate oder Nitrite zusammen enthalten, so darf man in diesem Fall nicht destillieren. Man muß vielmehr die Blausäure durch einen Luftstrom austreiben (Aërationsverfahren) und geht am besten in folgender Weise vor:

Das Material — etwa 1 kg — wird in möglichst frischem Zustande mit einer Hackmaschine zerkleinert und, wenn nötig, noch mit Wasser befeuchtet. Nach mehreren Stunden macht man alkalisch (um Oxynitrile zu zersetzen), säuert dann wieder sofort an und verbindet das Gefäß, in welchem der Pflanzenbrei enthalten ist, mit einer Wasserstrahlpumpe, nachdem man zwischen diese und dem Gefäß eine Waschflasche mit Sublimatlösung (1:100) eingeschaltet hat. Nach der anderen Seite wird das Gefäß mit zwei Waschflaschen verbunden, von denen die eine Kalilauge, die andere Sublimatlösung (1:20)[1] enthält. Dann wird mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe mehrere Stunden ein starker Luftstrom durch das System gesaugt. Etwaiges Schäumen wird durch Zusatz von Toluol verhindert. War Blausäure vorhanden, so findet sich diese in Form von Quecksilbercyanid in der zwischen Wasserstrahlpumpe und Gefäß befindlichen Waschflasche

$$HgCl_2 + 2\,HCN = Hg(CN)_2 + 2\,HCl.$$

Den Inhalt der Waschflasche untersucht man in folgender Weise: Man teilt ihn in 2 Teile und stellt mit der einen Hälfte die Rhodanreaktion in der von LAVIALLE und VARENNE (33) vorgeschlagenen Form an. Man fällt zu diesem Zweck das Quecksilber mit einem Überschuß von Calciumpolysulfid[2] und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein, indem man völlige Entfärbung der Flüssigkeit durch Zusatz von Calciumpolysulfid verhindert. Den erkalteten Rückstand nimmt man mit 5 cm³ Wasser auf und setzt 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu. Wenn die Gase entwichen sind, bindet man die Schwefelsäure an Calciumcarbonat, das man in kleinen Anteilen zusetzt, gibt davon noch einen kleinen Überschuß hinzu, filtriert und wäscht den Rückstand aus. Man dampft das Filtrat wiederum auf dem Dampfbad zur Trockne, nimmt mit wenig Wasser auf, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und gibt einige Tropfen 5proz. Ferrisulfatlösung hinzu. Eine bleibende Rotfärbung[3] zeigt Rhodanid und damit die ursprünglich vorhandene Blausäure an.

Die zweite Hälfte der Flüssigkeit gießt man in einen Destillierkolben, versetzt mit überschüssigem Kaliumjodid, säuert mit Weinsäure an und destilliert, indem man mit freier Flamme erhitzt, durch einen LIEBIGschen Kühler in eine VOLHARDsche wenig Wasser enthaltende Vorlage. Man prüft das Destillat mit der Phenolphthalin-, der Jodstärke- und der Jodsilberprobe:

---

[1] Zur Wegnahme von Blausäurespuren, die sich in der Luft, z. B. aus dem Leuchtgas oder Tabaksrauch, finden können.

[2] In eine Kalkmilch aus 20 g Kalk und 100 g Wasser leitet man Schwefelwasserstoff, filtriert nach 1/4 Stunde und setzt zum Filtrat 5 g gereinigten Schwefel. Man erhitzt 1/4 Stunde auf dem Wasserbad und filtriert.

[3] Eine *vorübergehende* violette Färbung kann durch noch vorhandenes Thiosulfat eintreten.

a) 10 cm³ Destillat versetzt man mit 1 Tropfen 0,1 proz. Kupfersulfatlösung und dann mit 1 cm³ Phenolphthalinlösung[1].

b) Man bringt in 2 Reagensgläser je 1 cm³ einer schwach blauen Jodstärkelösung und fügt in dem einen so viel destilliertes Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit gerade noch blau ist; dem zweiten setzt man ebensoviel Destillat hinzu, als man dem ersten Wasser hinzugesetzt hatte.

c) Man versetzt 10 cm³ Destillat mit einigen Tropfen einer verdünnten ammoniakalischen Jodsilberaufschwemmung (Mischung von Silbernitrat, Kaliumjodid und Ammoniak), indem man ebenfalls einen Kontrollversuch mit destilliertem Wasser ansetzt.

Bei bejahendem Ausfall der Reaktionen treten ein:
In a) Rotfärbung (Bildung der alkalischen Lösung des Phenolphthaleins),
in b) Entfärbung ($J_2 + HCN = JCN + HJ$),
in c) Klärung ($AgJ + 2NH_4CN = AgNH_4(CN)_2 + NH_4J$).

Tritt außer der Rhodanreaktion noch eine der Reaktionen a) bis c) ein, so ist der Nachweis der Blausäure erbracht.

2. Nachweis von mehr als Spuren von Blausäure.

1. Mikrochemischer Nachweis nach BRUNSWIK (5). In eine Glaskammer mit fixem Boden (14 mm Durchmesser, 6 mm Höhe), die man sich so darstellen kann, daß man einen Glasring oder das obere Ende eines Apothekergläschens auf einen Objektträger kittet, bringt man ein wenig des Pflanzenmaterials, befeuchtet mit Wasser und setzt noch einige Tropfen Äther oder Chloroform zu. Das obere Ende bedeckt man mit einem Deckglas, auf dem sich 1 Tröpfchen 1 proz. mit Methylenblau schwach blau gefärbte Silbernitratlösung befindet. Bei bejahendem Ausfall entstehen Körnchen, Nadeln, Ranken, Drusen oder Sphärite von Silbercyanid, die deutlich blaugrün gefärbt sind[2]. Erfassungsgrenze 0,06 γ HCN. Die Krystalle lösen sich, wenn man sie in 30—50 proz. Salpetersäure erhitzt, und fallen beim Erkalten in Nadeln und Nadelbüscheln aus.

Man kann außerdem daneben auf dasselbe Deckglas (oder besser nach Entfernung des ersten auf ein neues) 1 Tröpfchen Benzidin-Kupferacetat-Lösung[3] bringen. Bei Gegenwart von Blausäure entstehen größere oder kleinere blaue Nadeln oder Körnchen. Erfassungsgrenze 0,02 γ HCN..

2. Makrochemischer Nachweis. *a) Verfahren von* MIRANDE (36). Das Verfahren beruht auf der von MIRANDE (36) festgestellten Tatsache, daß die Dämpfe von Chloroform, Äther, Chloräthyl, Schwefelkohlenstoff und Quecksilber die Eigenschaft besitzen, in den lebenden Pflanzen, die Blausäureglucoside enthalten, das Auftreten freier Blausäure zu veranlassen.

Ausführung. Auf den Boden eines Reagensglases oder besser eines ROUXschen Kulturröhrchens bringt man ein wenig Chloroform, über dieses den zu untersuchenden Pflanzenteil, ohne ihn jedoch mit dem Chloroform in Berührung zu bringen. Als Reagens dient ein am Kork in geeigneter Weise befestigtes GUIGNARDsches Pikratpapier[4].

Bei Auftreten von Blausäure färbt sich das Papier rötlich (Bildung von Isopurpursäure).

---

[1] Die Lösung von 0,5 g Phenolphthalein in 30 cm³ Weingeist versetzt man in einer Porzellanschale mit Wasser bis zur leichten Trübung, dann mit 20 g Ätznatron und trägt dann Aluminiumpulver in kleinen Anteilen ein. Wenn die Flüssigkeit entfärbt ist, füllt man mit ausgekochtem und unter Luftabschluß erkaltetem Wasser auf 150 cm³ auf.

[2] Schönere Krystalle erzielt man nach MALITZKY und KOSLOWSKY (35) mit folgender Lösung: 1 cm³ 10 proz. Silbernitratlösung wird mit 4 cm³ wäßriger Methylenblaulösung verdünnt und dann mit 5 cm³ Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt. Das Gemisch wird filtriert. Innerhalb 1 Monats brauchbar.

[3] Gemisch von 1 cm³ 3 proz. Cupriacetatlösung, 10 cm³ gesättigter Benzidinacetatlösung und 16 cm³ Wasser.

[4] Man befeuchtet Filtrierpapier möglichst unmittelbar vor Beginn des Versuches mit einer 1 proz. noch warm mit 10% krystallisierter Soda versetzten Pikrinsäurelösung.

Kaum eine Modifikation dieses Verfahrens ist die sog. Westentaschenprobe von GREEN (23). Man gibt einige Gramm des in frischem Zustand zerkleinerten Materials in ein geeignetes starkes Glas, setzt einige Tropfen Chloroform hinzu, führt einen Streifen GUIGNARDsches Papier ein, verkorkt dicht und steckt das Glas in die Westentasche oder bringt es in einen Raum von etwa 30°.

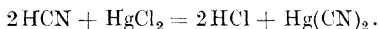
b) Das Macerationsverfahren. Die zerkleinerten Pflanzenteile, die, falls es sich nicht um ruhende Organe handelt, möglichst frisch sein müssen, werden in einem Kolben mit Wasser übergossen und unter gutem Verschluß etwa 24 Stunden belassen. Am Verschluß kann man ein Pikratpapier oder ein Deckgläschen anbringen, das sehr schwach blau gefärbte Jodstärke in 1 Tröpfchen Wasser trägt (ROSENTHALER [36]). Ist nicht wenigstens die Jodstärke entfärbt (Beobachtung unter dem Mikroskop), dann kommt die folgende makrochemische Prüfung nicht in Frage, sondern nur das Verfahren zur Prüfung auf Spuren von Blausäure (s. oben).

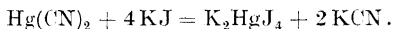
Bei bejahendem Ausfall der Jodstärkereaktion und erst recht der Isopurpursäurereaktion wird man das Aërationsverfahren entweder genau in der S. 1037 angegebenen Weise ausführen oder so, daß man in die zwischen Gefäß und Waschflasche befindliche Waschflasche Kalilauge bringt und dann deren Inhalt zur Rhodan- und Berlinerblaureaktion verwendet. Um letztere auszuführen, bringt man einen Teil des Inhalts der Vorlage zu einer wäßrigen Ferrosulfatlösung, erhitzt einige Minuten, filtriert und setzt zu dem Filtrat nach dem Erkalten Ferrichlorid und Salzsäure hinzu. Bei Gegenwart von viel Blausäure entsteht ein blauer Niederschlag, mit wenig eine blaue oder gar nur eine grüne Färbung, die dann aber nach genügend langem Stehen in einen Niederschlag von Berlinerblau übergeht. Die Rhodanreaktion kann man nach der von KOLTHOFF (31) angegebenen Vorschrift ausführen: 5—10 cm³ Lösung erwärmt man mit 1 cm³ 1proz. Natriumtetrathionatlösung[1] und 5 Tropfen 10proz. Ammoniak 5 Minuten im Wasserbad bei 50—55° und setzt nach dem Abkühlen 2 cm³ 4n-Salzsäure und 3 Tropfen n-Ferrichlorid oder besser die entsprechenden Mengen Salpetersäure und Ferrisulfat hinzu. Bei bejahendem Ausfall Rotfärbung (s. S. 1037).

Man kann statt zu aërieren auch destillieren, und zwar nach Zusatz von so viel 50proz. Schwefelsäure, daß die Flüssigkeit 10% Schwefelsäure enthält, am besten mit Wasserdampf, aber — wegen der S. 1037 erwähnten Fehlerquelle — nur, wenn Blausäure durch die Vorproben (mikrochemisches Verfahren nach BRUNSWIK [5], Verhalten gegen Jodstärke und gegen das Pikratpapier) einwandfrei nachgewiesen ist.

3. Nachweis freier Blausäure neben gebundener (ROSENTHALER [42]).

Das von mir ausgearbeitete Verfahren beruht auf folgenden Reaktionen: Freie Blausäure bildet mit Quecksilberchlorid das Cyanid

$$2\,HCN + HgCl_2 = 2\,HCl + Hg(CN)_2 .$$

Das Quecksilbercyanid setzt sich mit Kaliumjodid in folgender Weise um:

$$Hg(CN)_2 + 4\,KJ = K_2HgJ_4 + 2\,KCN .$$

Aus dem so entstandenen Kaliumcyanid läßt sich die Blausäure durch Kohlensäure frei machen. Daraus ergibt sich folgende Ausführung des Verfahrens: Das zu untersuchende Material wird so unter 5proz. Quecksilberchloridlösung zerkleinert, daß die entstehenden neuen Flächen (Schnittflächen usw.) stets

[1] Man versetzt eine weingeistige Jodlösung mit der äquivalenten Menge einer konzentrierten wäßrigen Natriumthiosulfatlösung. Das ausgefallene Tetrathionat wird abgesaugt, mit verdünntem Weingeist nachgewaschen und zu 1proz. Lösung gelöst.

in der Flüssigkeit bleiben. Man gießt durch Watte und versetzt die Flüssigkeit mit so viel Jodkalium, daß das sich zunächst ausscheidende Quecksilberjodid wieder in Lösung geht. Nachdem man das Gefäß, in dem sich die Flüssigkeit befindet, mit den nötigen Absorptionsapparaten verbunden hat, leitet man Kohlensäure durch.

Den Inhalt der Absorptionsapparate wird man je nach dem Verfahren auswählen, das man zum Nachweis der Blausäure anzuwenden wünscht. Ich selbst habe mich dazu der Phenolphthalinreaktion und der Rhodanreaktion bedient und mit beiden übereinstimmende Resultate erhalten. Das beschriebene Verfahren ist, wie ich mich überzeugt habe, genügend empfindlich. Positive Reaktion trat bei Verwendung des Phenolphthalinreagens noch mit 5 cm³ einer Blausäurelösung ein, die 0,17 mg in 500 cm³ enthielt, also mit 0,0017 mg Blausäure.

4. Nachweis des mit Blausäure zum Oxynitril verbundenen Stoffes (ROSENTHALER [44]).

Als zweite Komponente des Oxynitrils kommen Stoffe mit einer Aldehyd- oder Ketongruppe in Betracht. Ihr Nachweis wird sich verschieden gestalten, je nachdem es sich um flüchtige oder nichtflüchtige Stoffe handelt.

Bei den flüchtigen Stoffen liegen die Verhältnisse in der Regel so, wie es für das Benzaldehydcyanhydrin bekannt ist, daß die ursprünglichen Verbindungen durch die Wasserdampfdestillation weitgehend oder vollständig aufgespalten werden, so daß im Destillat unmittelbar nach der Destillation im wesentlichen die Komponenten vorhanden sind, die sich dann beim Aufbewahren des Destillats unter Erreichung eines Gleichgewichts vereinigen.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse kann man folgendermaßen vorgehen: Man bereitet in der üblichen Weise ein Destillat, das man unter sehr sorgfältiger Kühlung in Wasser auffängt, bringt etwaige unlösliche Anteile mit Weingeist in Lösung und füllt auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 cm³) auf. Man kann dann zwei Wege einschlagen.

1. Man läßt mindestens 24 Stunden stehen und bestimmt in der einen Hälfte der Flüssigkeit die Gesamtblausäure nach LIEBIG-DENIGÈS, in der anderen die freie Blausäure nach VOLHARD. Enthält das Destillat keine blausäurebindenden Stoffe, so wird man in beiden Fällen dieselben Werte erhalten, im anderen Falle wird man nach VOLHARD weniger Blausäure finden als nach LIEBIG-DENIGÈS. Man muß aber dabei bedenken, daß bei dem VOLHARDschen Verfahren 1 cm³ N/10-Silbernitrat 2,7 mg Blausäure entspricht, bei dem Verfahren von LIEBIG-DENIGÈS aber der doppelten Menge.

Beispiele.

	Verbrauch an cm³ N/50 $AgNO_3$ nach 24 Stunden	
	VOLHARD	LIEBIG-DENIGÈS
Destillat aus einigen bitteren Mandeln	5,2	4,5
Destillat aus einigen Samen von Schleichera trijuga	9,0	4,55

2. Man bestimmt in der einen Hälfte die freie Blausäure sofort nach VOLHARD, in der anderen Hälfte frühestens nach 24 Stunden. Beim Vorhandensein blausäurebindender Stoffe muß man nach 24 Stunden dann weniger freie Blausäure finden als bei der sofortigen Untersuchung.

Beispiele.

	Verbrauch an cm³ N/50 $AgNO_3$	
	sofort	nach 24 Stunden
Destillat aus einigen bitteren Mandeln	5,6	4,9
Destillat aus einigen Samen von Schleichera trijuga	5,8	5,8

Man ersieht aus diesen Beispielen, daß im Destillat von Schleichera trijuga-Samen im Gegensatz zu dem der bitteren Mandeln ein blausäurebindender Stoff nicht vorhanden ist.

Bei der Beurteilung dieser Verfahren muß man noch folgendes beachten. Hat man danach gefunden, daß im Destillat ein blausäurebindender Stoff vorhanden ist, so ist damit noch nicht bewiesen, daß dieser auch in der Pflanze schon mit Blausäure verbunden war. Man muß ja immer damit rechnen, daß in Destillaten von Pflanzen Aldehyde oder Ketone auftreten. Beispielsweise ist α, β-Hexylenaldehyd ein regelmäßiger Bestandteil der Blätter; auch Acetaldehyd und Aceton findet man nicht selten in pflanzlichen Destillaten. Man kann dann aber eine Entscheidung immer so treffen, daß man den Stoff, den man als ursprünglichen Addenden der Blausäure vermutet, quantitativ bestimmt. Seine Menge muß ja der Blausäure äquivalent sein.

Über den Nachweis von Aldehyden und Ketonen s. L. ROSENTHALER (44a).

b) Die quantitative Bestimmung der Blausäureglucoside.

Die Bestimmung der Blausäureglucoside kann, soweit es sich um bekannte Glucoside handelt, immer durch eine Bestimmung der Blausäure vorgenommen werden, falls das Glucosid durch Enzyme oder Säuren quantitativ gespalten werden kann. Ist — wie meist — eine quantitative Zersetzung durch Enzyme möglich, so kommt außerdem das BOURQUELOTsche (3a) Verfahren in Betracht, d. h. die Bestimmung der unter dem Einfluß des Enzyms erfolgenden Änderung der Polarisation und Bestimmung des entstandenen Zuckers. Auch letztere allein genügt schon in diesem Fall.

1. Die quantitative Bestimmung der Blausäure.

Die quantitative Bestimmung der Blausäure in pflanzlichem Material zerfällt in drei Stadien: das Freimachen, das Abtreiben und die — gewichtsanalytische, maßanalytische oder colorimetrische — Bestimmung der Blausäure.

Für das *Freimachen der Blausäure* hat sich das Macerationsverfahren, bei der die zerkleinerten Pflanzenteile mit Wasser übergossen wurden, als ungeeignet erwiesen, wenigstens für frische Pflanzenteile, da bei ihnen eine weitgehende Zerkleinerung ohne Blausäureverlust unmöglich ist, bei nicht weitgehender Zerkleinerung aber die Blausäure nicht völlig frei gemacht wird. In solchen Fällen kann das Freimachen der Blausäure nach dem von mir für Kirschlorbeerblätter ausgearbeiteten Verfahren erfolgen (ROSENTHALER [43]).

Das rasch in mehrere Längsstreifen zerschnittene Blatt wird sofort nach dem Zerschneiden in das bereits in einem Becherglas zum Sieden gebrachte Wasser (etwa 200 cm³) untergetaucht. Nach 10 Minuten, während denen das Wasser fortwährend im Sieden erhalten wird, werden die Blätter fein so zerschnitten, daß die Bruchstücke sofort in das weiter siedende Wasser fallen. Man kocht noch 20 Minuten, führt nach dem Erkalten den Inhalt des Becherglases in einen Destillierkolben über, spült mit Wasser nach, so daß die Flüssigkeitsmenge wieder 200 cm³ beträgt, setzt 0,01 g Emulsin hinzu und läßt 12 Stunden einwirken.

In den Fällen, in denen Emulsin nicht wirkt, wird man das entsprechende Enzym, z. B. Linamarase, anwenden oder auch einen kalt bereiteten wäßrigen Auszug der zu untersuchenden Pflanze, nachdem man ihn durch Aëration vollständig von Blausäure befreit hat. Geht auch das nicht, so bleibt nichts übrig, als die Zersetzung dadurch zu bewerkstelligen, daß man mit 5proz. Schwefelsäure destilliert.

STEKELENBURG (46) hält das angegebene Verfahren für unbrauchbar, weil sich dabei Blausäure verflüchtige, und empfiehlt folgende Abänderung eines Verfahrens von VERSCHAFFELT (47):

In einem 1,5 l fassenden Rundkolben werden 300 cm^3 Wasser im Wasserbad auf 62—63° erwärmt. Nach Entfernung des Kolbens vom Wasserbad wirft man alles Material rasch hinein, verschließt sofort mit einem Gummistopfen, schüttelt kräftig durch und stellt in ein 62—63° warmes Wasserbad (Temperatur im Kolben etwa 60°). Nach 3—4 Minuten schüttelt man wieder kräftig durch und stellt 20—22 Stunden bei Zimmertemperatur zur Seite. Danach wird die Flüssigkeit bis auf 75 cm^3 abdestilliert. Titration mit N/100-Silbernitratlösung nach Zusatz von 1 cm^3 20proz. Kaliumjodidlösung auf je 100 cm^3 Destillat.

Soll die Zersetzung durch Enzyme vorgenommen werden, so ist es vorteilhaft, der Flüssigkeit das für die enzymatische Hydrolyse optimale p_H zu verleihen. Dieses ist für die Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin (Amygdalase- und Prunasewirkung) etwa 6, für die Prunasinspaltung 4,9, für die Zersetzung des Phaseolunatins (Linamarins) durch Phaseolunatase (Linamarase) etwa 6.

Bei der enzymatischen Hydrolyse muß man ferner bedenken, daß sie bei einem Gleichgewicht Halt macht, das zwar durch die Aëration, nicht aber durch die Destillation bis zum völligen Ablauf der Reaktion verschoben wird, da in letzterem Falle das Enzym durch das Erhitzen zerstört wird. Man muß infolgedessen nach Beendigung der Destillation die Bestimmung nach Zusatz einer neuen Enzymmenge wiederholen[1] oder vor der Destillation Säure hinzusetzen, die dann in der Hitze die noch vorhandenen Reste des Glucosids zersetzt. Als Beispiel dafür sei folgende Vorschrift von S. K. Hagen (24) zur Bestimmung der Blausäure in Limabohnen gegeben:

50 g feingemahlene Bohnen werden in einem geschlossenen Kolben von 2 l Inhalt 3 Stunden mit einer Mischung von 244 cm^3 „Citrat" und 156 cm^3 Natriumhydroxyd nach Sörensen hingestellt, wobei der Inhalt sofort kräftig geschüttelt wird, um Klumpenbildung zu vermeiden. Darauf werden 50 cm^3 30proz. Weinsäurelösung hinzugefügt und unter gleichzeitigem Einstellen des Kolbens in kochendes Wasser in einem kräftigen Wasserdampfstrom 250 cm^3 abdestilliert.

Das *Abtreiben der Blausäure* erfolgt entweder durch Destillation oder durch Durchsaugen von Luft (Aëration).

Das *Destillieren* nimmt man am besten mit Wasserdampf vor; erhitzt man mit freier Flamme, so muß dies mit der Vorsicht geschehen, daß das Material nicht an den Rändern des Kolbens überhitzt wird, da sich sonst dadurch Blausäure bilden kann. Als Vorlage dient meistens eine verdünnte Lauge enthaltende Volhardsche Vorlage. Schäumt eine Flüssigkeit beim Destillieren, so darf zur Verhinderung des Schäumens nicht Paraffin zugesetzt werden, da es Blausäure zurückhält (8).

Die *Aëration* kann in mikrochemischer oder makrochemischer Weise erfolgen.

a) *Mikrochemisches Verfahren von* Brunswik (6). Zur Ausführung des Verfahrens ist eine besondere Apparatur (Abb. 48) erforderlich, die von *Paul Haack*, Wien IX/3, Garelligasse 4, bezogen werden kann.

Man läßt die Blausäure sich in dem Rezipienten R_1 (für 5 cm^3 Flüssigkeit, oder R_2 für 10 cm^3) bei verschlossenen Hähnen bilden. Zur Bestimmung verbindet man das Ableitungsrohr bei H_2 durch einen paraffinierten Druckschlauch *DS* mit dem Gaseinleitungsrohr *G*, dessen obere Öffnung während der Bestimmung an der verengten Stelle mit 1 Tröpfchen 5proz. Salpetersäure abgedichtet und darüber mit einem kleinen Korkstopfen verschlossen ist. Das Gaseinleitungsrohr taucht in die bauchige Eprouvette *E* ein, deren unterster Teil (5 cm) auf 7—8 mm verengt ist; sie enthält 1proz., mit halogenfreier Salpeter-

[1] Wo es nicht auf sehr genaue Bestimmungen ankommt, genügt die erste Destillatic

säure leicht angesäuertes Silbernitrat und taucht während der Bestimmung in ein größeres Gefäß mit kaltem Wasser. Die Blausäure wird dadurch übergetrieben, daß man durch den kleineren Rezipienten $2^1/_2$—3 Stunden, durch den größeren 4 Stunden Kohlensäure bläst, die man aus einem KIPPschen Apparat entwickelt und mit verdünnter Silbernitratlösung wäscht. Die Rezipienten werden während der Bestimmung mit ihrem unteren Teil in ein Gefäß mit Wasser getaucht, das durch eine kleine Flamme auf 30—37° C gehalten wird.

b) Makrochemisch. Das Verfahren ist im Prinzip dasselbe wie beim qualitativen Nachweis. BISHOP (3), der dies Verfahren zur Bestimmung der Blausäure der Kirschlorbeerblätter benutzt, gibt folgende Einzelheiten an: Das Gasentbindungsgefäß, eine geneigt stehende 500-cm³-Saugflasche mit Einlaßrohr für den Luftstrom, steht in einem Wasserbad. Zu dem ähnlich wie S. 1041 bereiteten wäßrigen Auszug wird 0,05 g Emulsin und zur Vermeidung des Schäumens etwas Amylalkohol zugesetzt und nach Verbindung mit den Vorlagen 12 Stunden lang Luft durchgeleitet. Als Vorlage benutzt er ein System von 6 Gruppen von drei 3 cm weiten Reagensgläsern, die zur Vermeidung des Schäumens kurz oberhalb der Flüssigkeitsspiegel eine Einschnürung der Wandung aufweisen sollen. Das jeweils erste Reagensglas enthält 15 cm³ 5proz. Kalilauge, das zweite 5 cm³, das dritte ist leer. Zwischen dieser Reagensglasbatterie und der Wasserstrahlpumpe befindet sich noch ein leeres Gefäß.

Abb. 48. Apparat zur mikroquantitativen Blausäurebestimmung nach H. BRUNSWIK (6) (1/3 der natürl. Größe). R_1 bzw. R_2 Rezipienten, H_1 und H_2 Glashähne des Zu- und Ableitungsrohres, *DS* Druckschlauchverbindung, *G* Gaseinleitungsrohr, *E* bauchige Eprouvette mit 1 proz. Silbernitrat gefüllt.

Die *Bestimmung der Blausäure* kann maßanalytisch, colorimetrisch oder gewichtsanalytisch erfolgen.

1. Maßanalytisch. Das bequemste und genaueste Verfahren ist das nach LIEBIG-DENIGÈS. Man versetzt die Lösung mit (höchstens dem zehnten Teile) 10proz. Ammoniak, setzt ein Kryställchen Kaliumjodid hinzu und titriert mit einer Silbernitratlösung, bis man eine Trübung beobachtet. Ist die zu titrierende Flüssigkeit nicht klar, so wird man vor Beginn der Titration versuchen, sie durch Zusatz von Weingeist zu klären. Gelingt dies nicht, so bleibt nur übrig, nach Zusatz von Weinsäure nochmals zu destillieren. Die Stärke der Silberlösung wird man von der zu erwartenden Blausäuremenge abhängig machen. Man wird sich einer N/10- bis einer N/50-Lösung bedienen; 1 Tropfen der letzteren bewirkt in klarer Lösung noch einen scharfen Umschlag. Da eine Trübung eintritt, wenn die Menge Silbernitrat, welche der Reaktion $2 KCN + AgNO_3 = KAg(CN)_2 + KNO_3$ entspricht, eben überschritten ist, so entsprechen

$$1 \text{ cm}^3 \text{ N/10 } AgNO_3 = 5{,}40 \ (5{,}4036) \text{ mg HCN}$$
$$1 \text{ cm}^3 \text{ N/50 } AgNO_3 = 1{,}08 \ (1{,}0807) \text{ mg HCN}$$

Die maßanalytische Bestimmung stößt auf Schwierigkeiten oder wird unmöglich, wenn das Destillat trüb oder — wie manchmal bei eiweißreichen Samen — braun ist. Man wendet dann besser das gewichtsanalytische Ver-

fahren an. Die Braunfärbung soll sich — wenigstens bei der Bestimmung der Blausäure der Mondbohnen — nach H. FINCKE vermeiden lassen, wenn man vor der Destillation Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Weinsäure zusetzt, auch nach dem Verfahren von HAGEN (24) (s. S. 1042).

DUNSTAN und HENRY zogen die gepulverten Mondbohnen im Soxhlet mit Weingeist aus und destillierten den Weingeist ab. Zur Bestimmung der Blausäure erhitzten sie den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmten die abdestillierte Blausäure bei Gegenwart von Natriumbicarbonat mit Jod nach dem Verfahren von FORDOS und GELIS (21). Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit, die höchstens 0,05 g Blausäure enthalten und auf 500 cm^3 verdünnt sein soll, ohne Indicator mit N/10-Jod bis zur Gelbfärbung. Da $HCN + J_2 = JCN + HJ$, so entspricht 1 cm^3 N/10-Jodlösung 1,35 mg Blausäure.

DUNSTAN und HENRY haben ihre Ergebnisse durch Gewichtsanalyse kontrolliert; es sei aber doch darauf aufmerksam gemacht, daß das im Mondbohnendestillat vorhandene Aceton bei Gegenwart von Natriumbicarbonat mit Aceton Jodoform bildet, daß also auch das Aceton Jod verbraucht.

Ein maßanalytisches Verfahren anderer Art läßt sich auf die Reaktion $HCN + Br_2 = HBr + BrCN$ begründen. Man läßt die Flüssigkeit, in der die Blausäure bestimmt werden soll, zu überschüssigem Bromwasser fließen, das sich in einer Waschflasche befindet und schüttelt um. Nach 10 Minuten saugt man das überschüssige Brom ab, indem man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet und titriert dann unter Anwendung von Methylrot mit N/10- oder N/100-Lauge. Der in der verwendeten Menge Bromwasser etwas vorhandene Bromwasserstoff (in frischem Bromwasser meist nichts) wird in derselben Weise bestimmt und seine Menge von der im Hauptversuch ermittelten abgezogen. 1 cm^3 N/10-Lauge = 2,7018 mg Blausäure. Das Verfahren ist nicht anwendbar, wenn gleichzeitig andere mit Brom Bromwasserstoff liefernde Stoffe anwesend sind.

2. Colorimetrisch. a) Verfahren von BERL *und* DELPY (1). Die (bereits mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte) Lösung wird mit 3proz. oxydhaltiger Ferrosulfatlösung versetzt (mindestens 2 Mol. $FeSO_4$ auf 1 Mol. HCN), 10 Minuten lang öfter umgeschüttelt, dann je nach dem Gehalt an Blausäure 2—15 Minuten gekocht und nach dem Erkalten mit 10proz. Salzsäure angesäuert. Nach etwa 5 Stunden wird auf genau 100 cm^3 aufgefüllt, kräftig durchgeschüttelt und die Farbe im Colorimeter mit einer auf gleiche Weise bereiteten Suspension von Berlinerblau verglichen.

Bei sehr blausäurearmen Lösungen kann man (bis 0,0004 g HCN im Kubikzentimeter) brauchbare Resultate erhalten, wenn man die schwachsaure Lösung im Scheidetrichter 8—10mal mit wenig Äther ausschüttelt, den Äther mit sehr wenig Lauge durchschüttelt und die alkalische Lösung wie oben weiter behandelt.

3. Gewichtsanalytisch. Man kann mit H. LÜHRIG (34) das Destillat in verdünnter Silbernitratlösung auffangen, es dann mit chlorfreiem Ammoniak versetzen und mäßig bis zur Lösung des Silbercyanids erwärmen. Man filtriert nach einiger Zeit, versetzt das Filtrat mit chlorfreier Salpetersäure in geringem Überschuß, bringt das Silbercyanid durch Umrühren mit dem Glasstab zum Zusammenballen und läßt über Nacht absetzen. Der dann abfiltrierte Niederschlag wird mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen im Porzellantiegel verascht und mindestens 20 Minuten auf starker Flamme geglüht. Das so entstandene metallische Silber wird gewogen. 1 g Ag = 0,2504 g HCN.

c) Die einzelnen Blausäureglucoside.

Name	Jahr	Entdecker	Ausgangsmaterial
Amygdalin	1830	Robiquet u. Boutron-Charlard (38 a)	Bittere Mandeln
Karakin	1873	Skey (45)	Samen von Corynocarpus laevigata
Linamarin	1887	Jorissen u. Hairs (30)	Keimlinge des Leins
Mandelnitrilglucosid	1895	E. Fischer (18)	Aus Amygdalin u. Hefe
Lotusin	1900	Dunstan u. Henry (10, 11)	Lotus arabicus
Dhurrin	1902	Dunstan u. Henry (12)	Sorghum vulgare
Corynocarpin	1903	Easterfield u. Aston (15)	Samen von Corynocarpus laevigata
Gynocardin	1904	Power u. Gornall (37 a)	Samen von Gynocardia odorata
Sambunigrin	1905	Bourquelot u. Danjou (4)	Blätter von Sambucus nigra
Prulaurasin	1905	Hérissey (25)	Kirschlorbeerblätter
Vicianin	1906	Bertrand (2)	Samen von Vicia angustifolia
(Hiptagin)	1920	Gorter (22)	Wurzelrinde von Hiptage Madablota

d) Darstellung, Eigenschaften und Untersuchung der Blausäureglucoside.

Über die *Darstellung* läßt sich wenig Allgemeines sagen. Bei grünen Pflanzenteilen ist wichtig, daß sie möglichst frisch untersucht werden, da sich die Glucoside bereits beim Welken der Pflanze zersetzen können. Um dies zu vermeiden, muß man die Enzyme möglichst rasch abtöten, indem man die grob zerkleinerten Pflanzenteile unmittelbar nach der Zerkleinerung in siedendes Wasser oder siedenden Weingeist bringt, die vorteilhaft noch Calciumcarbonat zur Absättigung der Pflanzensäuren enthalten.

Im übrigen sei für die Darstellung auf das bei den einzelnen Glucosiden Mitgeteilte verwiesen.

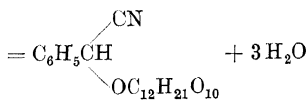
Eigenschaften. In Wasser und Weingeist sind alle bekannten Blausäureglucoside löslich, wenn auch nicht alle leicht, in Äther und Petroläther sind sie unlöslich. In Essigäther löst sich ein Teil von ihnen noch so, daß man sie damit von begleitenden Zuckerarten trennen kann.

Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren werden sie vollständig in die Komponenten gespalten. Verwendet man rauchende Salzsäure, so erhält man die aus dem Oxynitril hervorgehende Oxysäure, aus Amygdalin z. B. Links-Mandelsäure.

Schwache Alkalien können, wenn die Oxynitrilkomponente optisch aktiv ist, diese racemisieren; Erhitzen mit starken Alkalien, z. B. Barytwasser verseift die Nitrilgruppe, und man erhält das Alkalisalz der entsprechenden Glucosidooxysäure, die dann durch Erwärmen mit verdünnten Säuren zur Oxysäure und Zucker hydrolysiert wird.

Die Wirkung der Enzyme ist auch hier entsprechend der Konfiguration des Glucosids eine spezifische. Ist die Zuckerkomponente ein Di- oder Polysaccharid, so kann man durch aufeinanderfolgende Einwirkung verschiedener Enzyme das Glucosid stufenweise abbauen, wie es E. Fischer (18) zuerst beim Amygdalin gezeigt hat.

Amygdalin (Glucoprunasin, Links-Mandelsäurenitril-β-gentiobiosid) $C_{20}H_{27}O_{11}N + 3\,H_2O$

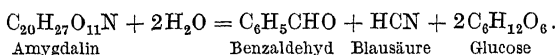
$$= C_6H_5CH\begin{cases} CN \\ OC_{12}H_{21}O_{10} \end{cases} + 3\,H_2O$$

Darstellung. 1 kg bittere Mandeln werden zerstampft und stark abgepreßt. Der Rest des fetten Öles kann noch durch Extraktion mit Petroläther entfernt werden. Nach Verdunsten des Petroläthers kocht man sie zweimal 1—2 Stunden mit der doppelten Menge 95proz. Weingeistes am Rückflußkühler aus, filtriert nach dem Erkalten und destilliert fünf Sechstel des Weingeistes ab. Den Rest versetzt man nach dem Erkalten mit dem halben Volumen Äther. Das ausgeschiedene Amygdalin wird auf der Nutsche gesammelt und mehrmals mit Äther gewaschen. Zur weiteren Reinigung löst man das Amygdalin in wenig heißem Wasser, entfärbt, wenn nötig, mit Tierkohle, filtriert heiß und scheidet das Amygdalin durch Zusatz der nötigen Menge Weingeist ab. Man wiederholt die Reinigung, bis die Reaktionen auf Glucose (Reduktion bei Kochen mit alkalischer Kupferlösung) und Saccharose (Rotfärbung bei gelindem Erwärmen mit Resorcinsalzsäure) negativ ausfallen. Ausbeute etwa 18 g.

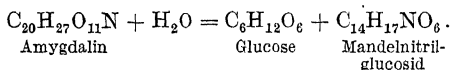
Eigenschaften. Glänzende weiße, bitter schmeckende Blättchen (aus Weingeist) oder prismatische Krystalle (aus Wasser). F. ca. 210°. Löslich in 12 Teilen kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser, in 900 Teilen kaltem und 11 Teilen siedendem 95proz. Weingeist. Unlöslich in Äther und Chloroform.

$[\alpha]_D = -41,96^0$ (für die etwa 1proz. Lösung des wasserfreien Amygdalins).

Mit konzentrierter Schwefelsäure violettrot.

Zerfällt durch Einwirkung von „Emulsin" (Amygdalase und Prunase) oder durch Erwärmen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}O_{11}N} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Glucose}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Wäßriger Hefeauszug spaltet 1 Mol. Glucose ab:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}O_{11}N} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Mandelnitrilglucosid}}{C_{14}H_{17}NO_6}.$$

Mandelnitrilglucosid tritt auch als Zwischenprodukt bei der Emulsinspaltung des Amygdalins auf.

Dampft man Amygdalin mit rauchender Salzsäure ein, so enthält der Rückstand Links-Mandelsäure ($[\alpha]_D = -153^0$ für die $2^1/_2$proz. wäßrige Lösung). Man isoliert sie, indem man den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die wäßrige Lösung ausäthert und den nach Verdunsten des Äthers bleibenden Rückstand aus Benzol krystallisiert.

Über eine biochemische Synthese des Amygdalins s. O. EMMERLING (16); über die chemische Synthese R. CAMPBELL und W. N. HAWORTH (7), G. ZEMPLÉN und A. KUNZ (48), R. KUHN und H. SOBOTKA (32).

Nachweis. Den Nachweis des Amygdalins wird man dann zu erbringen suchen, wenn die Hydrolyse eines pflanzlichen Auszugs Benzaldehyd und Blausäure ergeben hat; man kann ihn entweder durch Bestimmung des enzymolytischen Indexes (s. S. 1037) erbringen oder noch besser, indem man das Amygdalin isoliert und seine wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt, wozu u. a. auch die Überführung in Links-Mandelsäure (s. oben) gehört.

Heptaacetyl-amygdalin $C_{20}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_7N$. *Darstellung.* 10 g Amygdalin werden mit 50 cm³ eines Gemisches aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und trockenem Pyridin übergossen. Die entstandene Lösung wird zuerst in Eiswasser und nach Aufhören der Selbsterwärmung bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der entstandene Krystallbrei wird nach 24 Stunden mit Eiswasser verrieben. Nach einigem Stehen in der Kälte wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Krystallisieren aus der 20fachen Menge 50proz. Weingeist.

Prismen oder Nadeln. F. 171—172° (korr.). $[\alpha]_D^{18} = -35,83^0$ $(-37,6^0)$ (in Essigäther).

Heptabenzoyl-amygdalin $C_{20}H_{20}O_{11}(C_7H_5O)_7N$. In Chloroform suspendiertes Amygdalin wird mit Benzoylchlorid und Chinolin 10 Stunden lang geschüttelt. Ausfällen mit kaltem Weingeist. Umkrystallisieren aus Gemisch von Weingeist und Chloroform.

Lockere, weiße Nadeln. F. 218°. $[\alpha_D^{8} = -10{,}5°$. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Pyridin, Aceton, ziemlich in Schwefelkohlenstoff, Essigäther, siedendem Äther, wenig in Eisessig und Aceton.

Hepta-p-chlorbenzoyl-amygdalin $C_{20}H_{20}O_{11}(C_7H_4ClO)_7N$. In Chloroform suspendiertes Amygdalin wird 4 Tage lang bei 40—60° mit p-Chlorbenzoylchlorid und Chinolin geschüttelt. Ausfällen mit kaltem Weingeist. Krystallisieren aus Gemisch von Chloroform und Weingeist. Nadeln. F. 234°. Leicht löslich in Bromoform, Chloroform, Benzol, ziemlich in Schwefelkohlenstoff, Pyridin, siedendem Aceton, wenig in Essigäther und Äther.

Hepta-p-brombenzoyl-amygdalin $C_{20}H_{20}O_{11}(C_7H_4BrO)_7N$. Darstellung entsprechend der Benzoylverbindung (s. oben). Krystallisieren aus Bromoform.

Fadenartige Nadeln (aus Bromoform). F. 229°. Leicht löslich in Bromoform, Benzol, ziemlich in Chloroform und Aceton.

Heptaanisoyl-amygdalin $C_{20}H_{20}O_{11}(C_8H_7O_2)_7N$. Darstellung entsprechend der Benzoylverbindung (s. oben) mit dreitägigem Schütteln. Krystallisieren aus Gemisch von Weingeist und Äther.

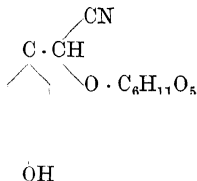
Weißes Pulver. F. 119°. $[\alpha]_D^{20} = +13{,}2°$. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Pyridin, Eisessig, ziemlich in Äther, wenig in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Weingeist.

Heptastearyl-amygdalin $C_{20}H_{20}O_{11}(C_{18}H_{35}O)_7N$. In Chloroform suspendiertes Amygdalin wird bei 40° mit Stearylchlorid und Chinolin geschüttelt. Ausfällen mit Weingeist; Umlösen aus Gemisch von Weingeist und Äther.

Pulver. F. 92°. $[\alpha]_D^{18,5} = -8{,}40°$. Leicht löslich in Chloroform, Bromoform, Benzol, ziemlich in Schwefelkohlenstoff, siedendem Äther, Aceton, wenig in Ligroin, Eisessig, Weingeist.

Über eine *Amygdalin-Quecksilber-Verbindung* s. Chem. Zentralblatt 4, 710 (1921).

Dhurrin (p-Oxymandelsäurenitril-glucosid) $C_{14}H_{17}O_7N$

```
              CN
             /
      C · CH
     / \     \
              O · C6H11O5

      OH
```

Darstellung (Dunstan und Henry [12]). Die fein gepulverte Pflanze von Sorghum vulgare Pers. wird mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestilliert und der Rückstand mit Wasser erwärmt, bis sich nichts mehr löst. Diese Flüssigkeit wird mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat vom Bleisulfid nach Durchleiten von Luft (zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs) im Vakuum konzentriert. Man vermischt mit so viel Tierkohle, um ein Pulver zu erhalten, wenn man noch weiter im Vakuum erhitzt, bringt dieses zum völligen Trocknen in einen geräumigen Exsiccator und zieht es dann im Soxhlet mit trockenem Essigäther aus. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein Sirup, der, wenn nötig, nochmals mit Essigäther behandelt wird. Gewöhnlich erhält man Krystalle, wenn man den Sirup einige Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure beläßt. Man krystallisiert aus heißem Weingeist oder kochendem Wasser um.

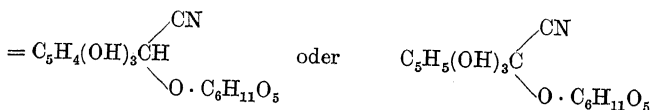
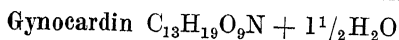
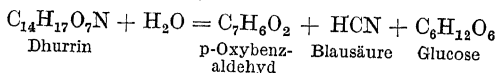
Eigenschaften. Glänzende Blättchen (aus Wasser) oder kleine durchsichtige rechteckige Prismen (aus Weingeist). Zersetzt sich bei 200° nach vorhergehender Bräunung.

Leicht löslich in heißem Weingeist, heißem Essigäther und kochendem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten aus, aus letzterem Lösungsmittel nicht bei Gegenwart von Glucose. Krystallisiert aus Weingeist und Wasser mit einem Molekül des Lösungsmittels.

Hydrolyse durch verdünnte Salzsäure oder Emulsin vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Dhurrin}}{C_{14}H_{17}O_7N} + H_2O = \underset{\text{p-Oxybenz-aldehyd}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Gynocardin $C_{13}H_{19}O_9N + 1^1/_2H_2O$

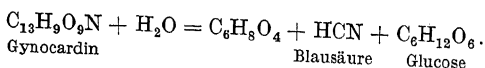
$$= C_5H_4(OH)_3CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown O \cdot C_6H_{11}O_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_5H_5(OH)_3C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown O \cdot C_6H_{11}O_5\end{matrix}$$

Darstellung. 1. Aus den Samen von Gynocardia odorata (POWER und LEES [38]). Die gepulverten Samen werden mit Petroläther entfettet und dann mit 95proz. Weingeist ausgezogen. Der Auszug wird eingedampft. Der Sirup liefert rasch einen Kuchen von Krystallen. Man trennt die Mutterlauge mit der Pumpe ab und wäscht mehrmals mit warmem Essigäther nach. Aus der Mutterlauge erhält man noch mehr Rohglucosid, wenn man sie eindampft, den Sirup mit präpariertem Sägmehl mischt, die Masse trocknet und dann mit Essigäther auszieht, welches das Glucosid leicht auflöst. Zur Reinigung behandelt man die wäßrige Lösung mit Tierkohle und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup ein. Dieser bildet bald einen harten Kuchen farbloser Nadeln, der zerteilt und auf einem Tonteller getrocknet wird. Zuletzt wird noch aus Wasser krystallisiert. Ausbeute 5% reines Gynocardin.

2. Aus den Blättern von Pangium edule (DE JONG [28]). Die Blätter werden alsbald nach der Einsammlung zerschnitten und in siedendes Wasser eingetragen. Der ausgepreßte Saft wird zum Sirup eingedampft und dieser mit kaltem 95proz. Weingeist ausgezogen. Man dampft wieder ein und nimmt mit absolutem Alkohol auf. Die Lösung wird mit Äther versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht. Destilliert man das Filtrat, so erhält man einen Sirup, der leicht krystallisiert. Die Krystalle werden mit wasserfreiem kaltem Aceton gewaschen und in siedendem Aceton gelöst. Dieses wird abdestilliert und mit dem Rückstand die Operation der Acetonreinigung, die 2—3mal ausgeführt werden soll, wiederholt. Die Lösung der fast farblosen Krystalle in siedendem wasserfreiem Aceton wird konzentriert, bis die Flüssigkeit sich trübt. Man krystallisiert die dann entstehenden Krystalle nochmals ebenso und zuletzt aus wenig Wasser. Krystallisiert man aus Weingeist, so erhält man ein weingeisthaltiges Produkt, das man zur Entfernung des Weingeistes mit Wasser kochen muß.

Eigenschaften. Farblose, prismatische Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 115° (120°) verlieren. F. (der wasserfreien) 162—163° (160—161° Zersetzung). Rechtsdrehend. $[\alpha]_{21}^{D} = +72{,}5°$ in ca. 2proz. wäßriger Lösung (POWER und LEES [38]), $+69{,}7°$ in 1,77proz., $+62{,}2°$ in 16,885proz. wäßriger Lösung (DE JONG [28]).

Bei Zimmertemperatur schwer löslich in Aceton, Eisessig, Essigäther.

Leicht in Wasser löslich, gut in warmem Weingeist, aus dem es leicht in kleinen Nadeln krystallisiert. Wird durch verdünnte Säuren sehr schwer angegriffen. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Zerfällt durch Emulsin und das Enzym Gynocardase in Glucose, Blausäure und die unbeständige Verbindung $C_6H_8O_4$, wahrscheinlich ein Trioxyaldehyd oder Trioxyketon $C_5H_4(OH)_3CHO$ oder $C_5H_5(OH)_3CO$:

$$\underset{\text{Gynocardin}}{C_{13}H_9O_9N} + H_2O = C_6H_8O_4 + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Heptaacetyl-gynocardin $C_{13}H_{12}O_9(C_2H_3O)_7N$. Aus Gynocardin durch einstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Fällen mit Wasser und Erhitzen bis zum

Verschwinden des Anhydrids. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich die Krystalle beim Erkalten ab.

Feine zu Kugeln angeordnete weiße Nadeln, F. 118—119°, $[\alpha]_D = +40,4°$ (in 1,8proz. Chloroformlösung) (POWER und LEES [38]); $+38,5°$ (in 4,912proz. chloroformischer Lösung) (DE JONG). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig. Aus der Lösung in heißem Wasser scheidet es sich beim Erkalten wieder unverändert aus.

Karakin und Corynocarpin. *1. Karakin* $C_{15}H_{24}O_{15}N_3$. *Darstellung* (SKEY). Die zerstampften Samenkerne von Corynocarpus laevigata FORSTER werden 2 Tage lang wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckt. Der Auszug wird zur Abscheidung caseinartiger Eiweißstoffe mit ein wenig Essigsäure angesäuert. Das Filtrat wird mit Tierkohle bis zum Verschwinden des bitteren Geschmacks geschüttelt. Die Kohle wird mit siedendem Weingeist ausgezogen; der 2—3 Tage an einem kühlen Ort belassene Auszug scheidet die Krystalle aus. Umkrystallisieren aus Wasser.

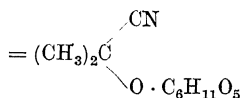
Eigenschaften. Strahlig gruppierte Krystalle, die bei 122° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem wie auch in Weingeist, Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak und Kalilauge. Unlöslich in Äther und Chloroform. Mit alkalischer Kupferlösung grüner Niederschlag, beim Erhitzen Reduktion.

2. Corynocarpin (EASTERFIELD und ASTON [15]).

Darstellung. Läßt man den wäßrigen Auszug der Samenkerne von Corynocarpus laevigata bei einer Temperatur unter 50° verdunsten, so verschwindet das Karakin. Extrahiert man den Rückstand mit Äther, so erhält man das im frischen Auszug nicht enthaltene und wahrscheinlich aus Karakin entstandene Corynocarpin.

Eigenschaften. Feine Nadeln. F. 140°. In heißem Wasser weniger löslich als Karakin.

Linamarin (Phaseolunatin, Acetoncyanhydringlucosid) $C_{10}H_{17}NO_6$

$$= (CH_3)_2C\begin{cases} CN \\ O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{cases}$$

Darstellung. 1. Aus den Keimlingen von Linum usitatissimum L. (JORISSEN und HAIRS [30]). 11 Tage alte Keimlinge, die man in den letzten 3 Tagen dem Licht ausgesetzt hatte, läßt man an der Luft trocknen. Nachdem man daraus ein grobes Pulver gemacht, kocht man sie zweimal am Rückflußkühler mit 94proz. Weingeist aus. Von den filtrierten Flüssigkeiten wird der Weingeist abdestilliert, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Man trennt im Scheidetrichter die wäßrige Schicht ab, filtriert und versetzt mit einem leichten Überschuß von Bleiacetat. Man filtriert, beseitigt das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat zum Extrakt ein. Dieses erschöpft man mit heißem absolutem Alkohol, filtriert, destilliert den größten Teil des Alkohols ab und mischt die konzentrierte Flüssigkeit unter ständigem Umrühren mit dem zehnfachen Volumen Äther.

Man gießt die Flüssigkeit von dem ein wenig Linamarin enthaltenden Niederschlag ab. Man destilliert die Flüssigkeit ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert und dampft zum Sirup ein, der über Schwefelsäure sich allmählich in eine krystallinische Masse verwandelt. Man reinigt sie, indem man sie in absolutem Alkohol löst, die Lösung mit dem zehnfachen Volumen Äther versetzt und filtriert. Aus der Lösung scheiden sich — besonders wenn man die verschlossene Flasche kühl stellt — krystallinische Massen aus. Diese löst man heiß in 2 Teilen absolutem Alkohol. Man läßt unter Umrühren erkalten.

Man nutscht die abgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie zuerst mit einem Gemisch von Alkohol und Äther, dann mit reinem Äther. Aus den Mutterlaugen kann man durch Konzentrieren weitere Mengen von Linamarin gewinnen.

Ausbeute: Wenigstens 15 g aus dem Kilogramm Keimlinge.

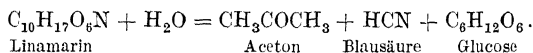
Auf ähnliche Weise stellten DUNSTAN, HENRY und AULD (14) das Linamarin auch aus erwachsenen Leinpflanzen dar.

2. Aus den Blättern von Phaseolus lunatus (DE JONG [29]). Man geht zunächst vor wie zur Darstellung des Gynocardins aus den Blättern von Pangium edule (s. S. 1048). Die wäßrige Lösung wird eingedampft und der Sirup mit kochendem Essigäther behandelt. Man gießt die Lösung ab, setzt nach Erkalten Wasser hinzu und schüttelt. Man wiederholt diese Operation und erhält so eine wäßrige Lösung des Glucosids. Man dampft sie auf dem Wasserbad ein, worauf das Glucosid in gelben, zu Kugeln angeordneten Nadeln krystallisiert. Man trocknet die so erhaltene Masse so gut wie möglich, bringt sie auf Fließpapier und zieht mit wasserfreiem Essigäther aus. Aus der filtrierten erkalteten Lösung scheidet sich das Glucosid aus und wird durch Wiederholung dieser Operation gereinigt.

3. Aus den Samen von Phaseolus lunatus L. (DUNSTAN und HENRY [13]). Die fein gepulverten Samen werden durch kalte Perkolation mit Methanol erschöpft. Die vereinigten Flüssigkeiten werden zum Sirup eingedampft und dieser mit Wasser ausgezogen. Man fällt mit Bleiacetat, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vom Schwefelblei im Vakuum zu einem Sirup ein, den man täglich rührt, bis er krystallinisch erstarrt. Dann streicht man auf Tonteller und reinigt das Glucosid durch Umkrystallisieren aus Wasser. Übersättigte Lösungen bringt man durch kräftiges Rühren zum Auskrystallisieren.

Eigenschaften. Farblose Rosetten oder Nadeln. F. 141⁰ (138⁰ korr.); 144⁰ $[\alpha]_{15}^{D} = -27{,}4^0$ (in weingeistiger Lösung), $-26{,}2^0$ in 2,8proz. wäßriger Lösung[1]. Leicht löslich in Wasser und wasserhaltigem Weingeist, aus dem es aber nicht leicht krystallisiert, ferner in Aceton, Chloroform und Essigäther; fast unlöslich in absolutem Alkohol, Äther und Petroläther.

Durch die Linamarase wird Linamarin in Aceton, Blausäure und Glucose gespalten:

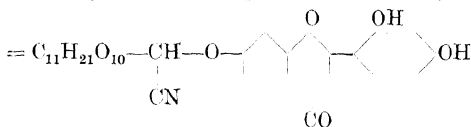
$$\underset{\text{Linamarin}}{C_{10}H_{17}O_6N} + H_2O = \underset{\text{Aceton}}{CH_3COCH_3} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Synthese s. E. FISCHER und G. ANGER (19).

Nachweis. Da es nicht sicher ist, ob es nicht außer dem Linamarin noch andere Glucoside des Acetoncyanhydrins gibt, so kann sein Nachweis nur dadurch sicher erbracht werden, daß man es isoliert und seine wichtigsten Eigenschaften feststellt.

Tetraacetyl-linamarin $C_{10}H_{13}(CH_3CO)_4NO_6$.

Nadeln, F. 140—141⁰ (korr.) $[\alpha]_D^{14} = -10{,}81^0$ (in Aceton). Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Eisessig, Benzol, warmem Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in Petroläther.

Lotusin (Maltosecyanhydrinäther [2] des Lotoflavins) $C_{28}H_{31}O_{16}N$

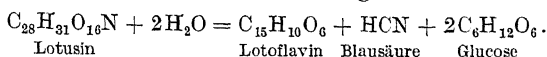
$$= C_{11}H_{21}O_{10}\text{—}\underset{\displaystyle CN}{CH}\text{—O—}\langle\text{Flavon-Ring: O, CO}\rangle\text{—}\langle\text{Ring: OH, OH}\rangle$$

Darstellung (DUNSTAN und HENRY [10, 11]). Die getrocknete und fein gepulverte Pflanze von Lotus arabicus L. wird in der Kälte mit Methanol ausgezogen, die vereinigten Flüssigkeiten werden zum Sirup konzentriert und dieser wiederholt mit Wasser ausgekocht. Fällung mit Bleiacetat und Entfernung des überschüssigen Bleies in üblicher Weise (s. oben 3). Die verbleibende Flüssigkeit wird

[1] E. FISCHER (18) beobachtete am synthetischen Glucosid $-29{,}1^0$, ich selbst an dem mit Linamarin identischen Glucosid von Dimorphotheca Ecklonis DC. $-28{,}65^0$.

zum Sirup eingedampft, dieser in einen Exsiccator über gebrannten Kalk gebracht und jeden Tag gut umgerührt. Wenn sich Krystalle gebildet haben, bringt man die Masse auf Tonteller und trennt die Krystalle ab. Die Tonteller werden zerbrochen und mit Wasser extrahiert. Aus der Flüssigkeit können in derselben Weise noch mehr Krystalle gewonnen werden. Ausbeute aus 1 kg Pflanze: 0,25 g Krystalle. Die aus 10 kg gewonnenen Krystalle werden aus heißem Weingeist umkrystallisiert.

Eigenschaften. Blaßgelbe, bitter schmeckende Krystalle, die sich bei leichtem Erhitzen ohne bestimmten Schmelzpunkt zersetzen. Löslich in heißem Weingeist.

Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Lotusin}}{C_{28}H_{31}O_{16}N} + 2H_2O = \underset{\text{Lotoflavin}}{C_{15}H_{10}O_6} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Glucose}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Lotoflavin $C_{15}H_{10}O_6$. Aus Eisessig gelbe Nadeln, die unscharf über 200° schmelzen. Löslich in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe, unlöslich in Wasser, Chloroform, Äther, Petroläther. Die weingeistige Lösung bildet orangerote Niederschläge mit löslichen Blei- und Bariumsalzen.

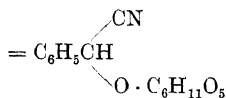
Liefert durch Kalischmelze β-Resorcylsäure und Phloroglucin.

Tetraacetyl-lotoflavin $C_{15}H_6O_2(C_2H_3O_2)_4$.

Darstellung. Man erhitzt die Lösung in Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 100°, gießt in Wasser und schüttelt, bis der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwunden ist. Man filtriert, wäscht, trocknet und krystallisiert aus heißem Weingeist. Umkrystallisation aus demselben Lösungsmittel.

Farblose Nadeln, F. 176—178°.

Links-Mandelnitrilglucosid (Amygdonitrilglucosid, Prunasin) $C_{14}H_{17}O_6N$

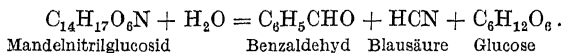
$$= C_6H_5CH\begin{matrix} \nearrow CN \\ \searrow O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}$$

Darstellung. 1. Aus Amygdalin (E. Fischer [18]). 10 g feingepulvertes Amygdalin werden mit 90 cm³ einer Lösung übergossen, welche aus 1 Teil gut gewaschener und an der Luft völlig getrockneter Brauereihefe (Frohberg-Typus) durch 20stündige Auslaugung mit 20 Teilen Wasser bei 35° bereitet war. Nach Zusatz von 0,8 g Toluol bringt man die Mischung in einen Brutofen, der die Temperatur 35° besitzt, löst das Amygdalin durch Schütteln und läßt so lange stehen (in dem ursprünglichen Versuche von E. Fischer [18] 7 Tage), bis die Menge des reduzierenden Zuckers 35% des angewandten Amygdalins beträgt. Dann wird die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Weingeist versetzt, nach Zusatz von Tierkohle auf 50° erwärmt und filtriert. Man dampft unter vermindertem Druck bei 50° ein und durchschüttelt den zurückbleibenden dünnen Sirup tüchtig mit der zehnfachen Menge heißen Essigäthers, wobei die Glucose und andere Stoffe ungelöst bleiben. Die filtrierte Lösung wird verdampft und der Rückstand in der gleichen Weise mit warmem Essigäther ausgelaugt. Diese Operation muß noch 1—2mal wiederholt werden, bis der Rückstand in viel Essigäther klar löslich ist. Der jetzt beim Verdampfen bleibende Sirup erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Löst man jetzt nochmals in 10 Teilen heißem Essigäther, so scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in sehr feinen langen Nadeln ab. Man krystallisiert zur Analyse nochmals aus Essigäther oder aus sehr viel heißem Chloroform.

2. Gewinnung aus den Zweigen von Prunus padus L. (Cerasus padus Delarb.) (Hérissey [26]). 1 kg der noch die jungen Blätter tragenden Zweige werden möglichst bald nach der Ernte mit einem Wurzelmesser zerschnitten und in kleinen Mengen in 3 l siedenden und im Sieden zu erhaltenden 95proz. Weingeist eingetragen, der mit 10 g Calciumcarbonat ver-

setzt ist. Man läßt noch 30 Minuten am Rückflußkühler kochen, gießt am nächsten Tag ab, zerkleinert die Zweige mit der Maschine und kocht nochmals mit 3 l Weingeist aus. Man preßt nach dem Erkalten aus, filtriert die vereinigten Auszüge und destilliert sie bei Gegenwart von Calciumcarbonat bis auf 250 cm^3 ab. Man filtriert, gibt zum Filtrat 1 l 95proz. Weingeist, filtriert nach 24 Stunden und konzentriert im Vakuum zur Trockne. Den Rückstand kocht man am Rückflußkühler zehnmal mit je 50 cm^3 wassergesättigtem Essigäther aus, destilliert von den vereinigten Auszügen nach 24 Stunden den Essigäther ab und nimmt den Rückstand mit 100 cm^3 Wasser auf. Die wäßrige Lösung wird filtriert und bei Gegenwart von Calciumcarbonat im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 50 cm^3 kochendem wasserfreiem Essigäther aufgenommen. Das nach dessen Verdampfen bleibende Extrakt krystallisiert im Laufe einiger Wochen vollständig. Man behandelt dann den Rückstand mit ungefähr 140 cm^3 wasserfreiem Essigäther, filtriert und vermischt das Filtrat mit dem gleichen Volumen vorher mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Äthyläther. Man gießt von der an den Wänden niedergeschlagenen Ausscheidung ab und destilliert. Durchschüttelt man dann den Rückstand mit trockenem Äther, so verwandelt er sich allmählich in eine farblose krystallinische Masse, die man nach Abgießen des Äthers am Rückflußkühler mit 200 cm^3 Chloroform auskocht. Man erhält beim Abkühlen die Verbindung in Krystallen. Das von diesen abgetrennte Chloroform wird nochmals zum Auskochen des Rückstandes benutzt. Ausbeute 0,3 g.

Eigenschaften. Nadeln, die bitterer schmecken als Amygdalin und (im Bloc Maquenne) bei 138—139° zu schmelzen beginnen. $[\alpha]_D^{20} = -27^0$. Sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aceton und schon dadurch leicht vom Amygdalin zu unterscheiden; ziemlich rasch löslich in 20 Teilen heißem Essigäther, dagegen erst in etwas 2000 Teilen warmem Chloroform.

Durch Emulsin wird es in Benzaldehyd, Blausäure und Glucose gespalten:

$$\underset{\text{Mandelnitrilglucosid}}{C_{14}H_{17}O_6N} + H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Abdampfen mit rauchender Salzsäure ergibt Links-Mandelsäure (s. S. 1046). Mandelnitrilglucosid geht durch verdünntes Barytwasser in Prulaurasin über.

Synthese s. E. FISCHER und M. BERGMANN (20).

Nachweis. Man wird auf Mandelnitrilglucosid in den vegetativen Teilen von Prunaceen und Pomaceen fahnden, wenn die Hydrolyse des Auszugs Benzaldehyd und Blausäure ergeben hat. Der Nachweis kann mit Hilfe des enzymolytischen Indexes (s. S. 1037) erfolgen. Die Abscheidung in Substanz ist ziemlich langwierig, wird aber wesentlich erleichtert, wenn man in der Lage ist, die Krystallisation des bei der beschriebenen Darstellung erhaltenen Sirups durch Einimpfen anregen zu können.

Tetraacetyl-links-Mandelnitrilglucosid $C_{14}H_{13}(CH_3CO)_4O_6N$. *Darstellung.* 10 g fein gepulvertes Mandelnitrilglucosid werden mit 15 cm^3 trockenem Pyridin und ebensoviel Essigsäureanhydrid übergossen. Man kühlt mit Eis, um der mit dem Lösungsvorgang eintretenden Selbsterwärmung zu begegnen. Nach etwa 15 Stunden wird der inzwischen entstandene Brei mit Eiswasser verrieben, der weiße krystallinische Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Umlösen aus verdünntem Weingeist.

Dünne Nädelchen (aus Wasser). F. 139—140° (korr.) $[\alpha]_D^{20} = -24{,}01^0$ (in trockenem Essigäther). Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Eisessig und heißem Weingeist, ziemlich leicht in kaltem Benzol, sehr wenig in kaltem Weingeist, sehr schwer in Petroläther. Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak liefert Prulaurasin.

Prulaurasin (d, l-Mandelnitrilglucosid) $C_{14}H_{17}O_6N$. Stereoisomeres des Links-Mandelnitrilglucosids. Konstitutionsformel s. bei diesem, S. 1051.

Darstellung. 1. Aus Kirschlorbeerblättern (HÉRISSEY [25]). 5 kg ganze frische Kirschlorbeerblätter werden in Anteilen von 300 g während 10 Minuten in 15 l kochendes, mit Calciumcarbonat versetztes Wasser eingetaucht[1]. Die Blätter werden dann mit der Maschine zerkleinert und nochmals einige Augenblicke

[1] Statt mit Wasser kann man auch mit kochendem Weingeist ausziehen.

in die wieder zum Sieden erhitzte Flüssigkeit gebracht. Man läßt fast vollständig erkalten, preßt aus, klärt mit Eiweiß und filtriert. Man dampft nach Zusatz von ein wenig Calciumcarbonat im Vakuum auf ungefähr 1200 cm³ ein und vermischt mit dem einfachen Volumen 85proz. Weingeist. Man filtriert von dem entstandenen Niederschlag ab, destilliert abermals, zuletzt im Vakuum, und kocht den Rückstand fünfmal mit je 200 cm³ wassergesättigtem Essigäther aus. Man destilliert die Essigätherauszüge ab, nimmt den Rückstand mit 250 cm³ Wasser auf, durchschüttelt mit ein wenig Calciumcarbonat und filtriert. Das Filtrat wird 5—6mal mit dem doppelten Volumen Äther geschüttelt, die dadurch von Unreinigkeiten befreite wäßrige Lösung wird abermals im Vakuum bei Gegenwart von Calciumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit 250 cm³ sorgfältig gereinigtem wasserfreiem Essigäther ausgekocht. Dampft man diese Lösung im Vakuum ein, so erhält man einen Rückstand, der vollständig krystallisiert. Man krystallisiert ihn entweder aus wasserfreiem Essigäther oder aus einem Gemisch von Essigäther und Toluol oder Chloroform. Ein sehr reines Produkt erhält man, wenn man derartige kalte, klare Lösungen vorsichtig mit reinstem wasserfreiem Äther versetzt.

2. Aus Isoamygdalin (HÉRISSEY [26]). 16 g Amygdalin werden in 250 cm³ $^{2}/_{100}$-Normal-Barytwasser gelöst und dadurch zu Isoamygdalin isomerisiert. Der Baryt wird mit Kohlensäure entfernt und die Lösung hierauf mit 12,5 g Hefe[1] und 3 cm³ Toluol versetzt. Das Gemisch wird unter täglichem Umrühren 2 Tage bei 33⁰ und 8 Tage bei 19—20⁰ belassen. Man schüttelt es dann mit einigen Gramm Calciumcarbonat und vermischt mit dem gleichen Raumteil 95proz. Weingeist. Man filtriert, destilliert das Filtrat im Vakuum ab und kocht den Rückstand viermal mit je 150 cm³ wasserhaltigem Essigäther. Die vereinigten Lösungen werden abdestilliert und der Rückstand unter Zusatz von Calciumcarbonat mit 50 cm³ Wasser aufgenommen. Die filtrierte wäßrige Lösung wird mit Äther geschüttelt und dann vollständig verdampft. Das Extrakt wird hierauf kalt mit 50 cm³ wasserfreiem Essigäther aufgenommen und die Lösung nach dem Filtrieren mit dem gleichen Volumen wasserfreiem Äther versetzt. Man filtriert von den ausgeschiedenen Extraktivstoffen ab, destilliert die Flüssigkeit ab und schüttelt das Extrakt mit wasserfreiem Äther. Die so entstehende Krystallmasse wird aus siedendem Chloroform umkrystallisiert.

Eigenschaften. Farblose, bitter schmeckende Prismen oder Nadeln. F. 122 bis 122,5⁰. $[\alpha]_D = -54^0, 60$ (0,4proz. wäßrige Lösung), $-52,55^0$ (0,22proz. Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Essigäther, unlöslich in Äther.

Gibt mit Emulsin dieselben Stoffe wie das Mandelnitrilglucosid. Eindampfen mit rauchender Salzsäure führt zu inaktiver Mandelsäure.

Synthese s. E. FISCHER und M. BERGMANN (20).

Nachweis. Analog dem des Mandelnitrilglucosids.

Tetraacetyl-prulaurasin $C_{14}H_{13}(CH_3CO)_4NO_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Prulaurasin mit Essigsäureanydrid.

Orthorhombische Nadeln. F. 120—123⁰. Sehr leicht löslich in kaltem Weingeist.

Sambunigrin (Rechts-Mandelnitrilglucosid) $C_{14}H_{17}O_6N$. Stereoisomeres des Links-Mandelnitrilglucosids und des Prulaurasins. Konstitutionsformel s. S. 1051.

Darstellung (BOURQUELOT und DANJOU [4]). 1 kg erst an der Luft, dann bei 32⁰ getrocknete und durch ein Sieb geriebene Blätter von Sambucus nigra L. werden mit 12 l 90proz. Weingeist $^{1}/_{2}$ Stunde gekocht. Nach dem Abpressen wird der Rückstand nochmals mit 4 l kochendem Weingeist behandelt. Man preßt nach dem Erkalten abermals aus, versetzt die vereinigten weingeistigen Flüssigkeiten mit 300 cm³ Wasser und einigen Gramm Calciumcarbonat und

[1] Man rührt Bäckerhefe mit 40 Teilen destilliertem Wasser an, saugt sie nach 5 bis 6 Stunden ab und trocknet sie bei 33—34⁰.

destilliert. Man filtriert die verbleibende wäßrige Flüssigkeit und dampft sie im Vakuum zum Sirup. Man gibt zu diesem 350 cm³ 95proz. Weingeist, filtriert nach 2 Tagen von dem ausgeschiedenen Salpeter ab und versetzt das Filtrat mit 4 Volumina 95proz. Weingeistes. Man filtriert nach 4 Tagen und konzentriert im Vakuum zum weichen Extrakt, das man dann viermal mit je 200 cm³ wassergesättigtem Essigäther auskocht. Die vereinigten Essigätherlösungen konzentriert man im Vakuum, nimmt den Rückstand mit 160—180 cm³ kaltem Wasser auf, schüttelt mit 3—4 g Calciumcarbonat und filtriert. Man konzentriert wieder im Vakuum und nimmt den Rückstand mit 80 cm³ wassergesättigtem Essigäther auf. Die Lösung dampft man im Dampfbad ein. Der Rückstand wird krystallinisch. Man löst die krystallinische Masse am folgenden Tage in einer genügenden Menge kochendem wasserfreiem Essigäther. Nach dem Erkalten und, wenn nötig, nach Konzentration scheiden sich die Krystalle des Sambunigrins ab. Man saugt sie ab und wäscht sie mit kaltem wasserfreiem Essigäther. Ausbeute 1,1 g.

Eigenschaften. Farblose, leicht bitter schmeckende Nadeln, die bei 149⁰ zusammensintern und bei 151—152⁰ schmelzen. $[\alpha]_D^{20} = -76{,}1^0$ [1]. Löslich in 3,5 Teilen Wasser von 20⁰, sehr leicht löslich in kaltem Weingeist, gut löslich in wasserfreiem und wasserhaltigem Essigäther.

Gibt mit Emulsin dieselben Stoffe wie das Mandelnitrilglucosid. Eindampfen mit rauchender Salzsäure führt zu Rechts-Mandelsäure.

Sambunigrin wird durch verdünntes Barytwasser in Prulaurasin umgewandelt.

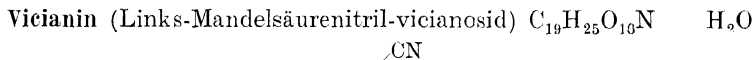
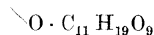
Synthese s. E. FISCHER und M. BERGMANN (20).

Nachweis. Analog dem des Mandelnitrilglucosids.

Tetraacetyl-Sambunigrin (Tetraacetyl-rechts-Mandelnitrilglucosid) $C_{14}H_{13}(CH_3CO)_4O_6N$. *Darstellung.* 0,5 g Sambunigrin werden mit 3 cm³ Pyridin und 1 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen. Die entstandene Lösung wird nach 24stündiger Aufbewahrung bei 20⁰ mit Eiswasser übergossen. Die aus dem zunächst ausfallenden Öl rasch entstehenden Krystalle werden aus verdünntem Weingeist krystallisiert.

Nädelchen (aus Weingeist). F. (nach sehr geringem Sintern) 125—126⁰ (korr. $[\alpha]_D^{22} = -52{,}5^0$ (in Essigäther). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Äther, ziemlich wenig in Petroläther. Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak liefert Prulaurasin (s. S. 1052).

Vicianin (Links-Mandelsäurenitril-vicianosid) $C_{19}H_{25}O_{10}N$ H_2O

$$C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown O \cdot C_{11}H_{19}O_9\end{matrix}$$

Darstellung (BERTRAND [2]). Man erschöpft die pulverisierten Samen von Vicia angustifolia ROTH durch Perkolation mit 85proz. oder 90proz. Weingeist (12—15 l auf 1 kg Samen). Man dampft die Lösung im Vakuum zum Sirup ein und schüttelt diesen zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther. Nach 24 Stunden gießt man den Äther ab und wäscht noch zweimal mit Äther nach. Das inzwischen krystallisierte Vicianin wird abgenutscht und zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in der 10—20fachen Menge lauwarmem Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Bleiessig, leitet Schwefelwasserstoff ein und konzentriert das Filtrat im Vakuum. Man krystallisiert dann das Glucosid noch ein- oder zweimal aus der fünffachen Menge kochendem Wasser.

---

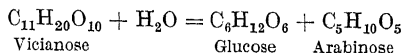
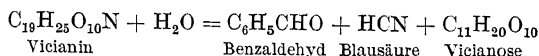
[1] Für das Sambunigrin aus Acacia glaucescens und A. Cheelii geben FINNEMORE und COX $[\alpha]_D^{24} = -73{,}9^0$ (weingeistige Lösung) an (17a).

Eigenschaften. Büschel farbloser, glänzender Krystalle, F. 160° (Bloc Maquenne). $[\alpha]^{D}_{16-18} = -20{,}7^0$ (gesättigte wäßrige Lösung).

Sehr leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich[1]. Noch schwerer in Weingeist löslich; unlöslich in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Wird durch das Enzym von Vicia angustifolia in Benzaldehyd, Blausäure und Vicianose gespalten, Emulsin spaltet die Vicianose in Glucose und Arabinose.

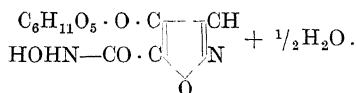
$$\underset{\text{Vicianin}}{C_{19}H_{25}O_{10}N} + H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Vicianose}}{C_{11}H_{20}O_{10}}$$

$$\underset{\text{Vicianose}}{C_{11}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Arabinose}}{C_5H_{10}O_5}$$

Die Hydrolyse der durch Oxydation der Vicianose mit Brom entstandenen Säure ergibt Gluconsäure und Arabinose. Die Verbindung der beiden Zucker im Vicianose-Molekül erfolgt also durch die Aldehydgruppe der Arabinose.

Erhitzen des Vicianins mit rauchender Salzsäure führt zu Links-Mandelsäure.

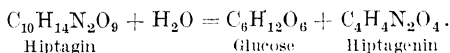
Anhang.

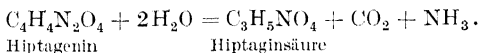
Hiptagin (Hiptagenin-glucosid) $C_{10}H_{14}N_2O_9 + {}^1/_2H_2O$

$$\begin{array}{l} C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C \!=\!=\! CH \\ HOHN\!-\!CO \cdot C \quad\; N \\ \qquad\qquad\quad\;\; \diagdown O \diagup \end{array} + {}^1/_2H_2O\,.$$

Darstellung (GORTER [22]). Man erschöpft die zunächst mit Petroläther vorbehandelte Wurzelrinde von Hiptage Madablota GAERTN. (Malpighiaceae) in einem mit Rückfluß versehenen Apparat mit Essigäther. Man destilliert das Lösungsmittel im Dampfbad ab und nimmt den Rückstand mit heißem 50proz. Weingeist auf. Beim Erkalten scheidet sich das Hiptagin ab. Ausbeute 8%.

Eigenschaften. Leicht bitter schmeckende weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei 110° unter Verlust des Krystallwassers schmelzen. $[\alpha]_D = +3{,}5^0$ (in 5proz. acetonischer Lösung). Leicht löslich in Aceton, reichlich in Essigäther, nicht in kaltem Chloroform, Äther, Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat.

Mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt Hiptagin in Glucose und das instabile Hiptagenin.

$$\underset{\text{Hiptagin}}{C_{10}H_{14}N_2O_9} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Hiptagenin}}{C_4H_4N_2O_4}\,.$$

Die acetonische Lösung des Hiptagins liefert mit konzentrierter Salzsäure die Hiptaginsäure (F. 68°), weil das Hiptagenin sich unter dem Einfluß der Salzsäure folgendermaßen zersetzt:

$$\underset{\text{Hiptagenin}}{C_4H_4N_2O_4} + 2H_2O = \underset{\text{Hiptaginsäure}}{C_3H_5NO_4} + CO_2 + NH_3\,.$$

[1] 100 Teile Wasser von 15—20° lösen 0,12—0,13 g Vicianin.

Durch Einwirkung von Alkali auf Hiptagin entstehen Formhydroxamsäure, Blausäure, salpetrige Säure, Ammoniak.

Über die Zersetzung des Hiptagins durch Säuren und Alkalien orientiert noch folgendes Schema:

Hiptagin

$C_{10}H_{14}N_2O_9$

$+ H_2SO_4$	$+ HCl$	$+ NaOC_2H_5$	$Ba(OH)_2$
Glucose	Glucose	HNO_2	Glucose
Tartronsäure	CO_2		CO_2
Formhydroxamsäure	NH_3		NH_3
NH_3	Hiptagensäure		
	$H_3H_5NO_4$		

$+ HCl$	$+ NaOC_2H_5$	$+ Ba(OH)_2$	
Hydroxylamin	Formhydroxamsäure	Salpetrige Säure	Salpetrige Säure
Ameisensäure	Glyoxal (2)	Formhydroxamsäure	Formhydroxamsäure
Diglykolsäure		CHO · CO · COOH	CHO · CO · COOH
		Karbaminsäure:	Karbaminsäure:
		CHOH: COH·NH·COOH	CHO·CHOH·NH·COOH
		Säure ↘	↙ Säure

Cyanwasserstoff
Oxalsäure
Kohlensäure
Ammoniak
Formaldehyd
Glyoxal

Literatur.

(1) BERL, E., u. M. DELPY: Über die quantitative colorimetrische Bestimmung kleiner Blausäuremengen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1430 (1910). — (2) BERTRAND, G.: La vicianine, nouveau glucoside cyanhydrique contenu dans les graines des Vesce. C. r. d. l'Acad. des sciences Paris **143**, 832 (1906). — (3) BISHOP, L. R.: The estimation of cyanogenetic glucosides. Biochem. Journ. **21**, 1162 (1927). — (3a) BOURQUELOT, E.: Journ. Pharm. et Chim. [6] **4**, 481 (1901); Arch. der Pharm. **245**, 164 (1907); auch L. ROSENTHALER: Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung, 3. Aufl., S. 23. Berlin: Julius Springer. — (4) BOURQUELOT, E, u. E. DANJOU: Préparation du glucoside cyanhydrique du sureau à l'état cristallisé. Journ. Pharm. et Chim. [6] **22**, 219 (1905). — (5) BRUNSWIK, H.: Der mikrochemische Nachweis pflanzlicher Blausäureverbindungen. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I **130**, 383 (1922). — (6) Die mikroquantitative Bestimmung von Blausäure, pflanzlichen Blausäureverbindungen und Emulsin. Österr. botan. Ztschr. **72**, 58 (1923).

(7) CAMPBELL, R., u. W. N. HARWORTH: Journ. Chem. Soc. **125**, 1337 (1924). — (8) CZAPSKI, A.: Notiz zur Bestimmung der Blausäure in Bohnen. Ztschr. f. anal. Ch. **59**, 80 (1920).

(9) DENIGÈS, G.: Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide cyanhydrique et de l'eau distillée du laurier-cerise. Journ. Pharm. et Chim. [5] **29**, 10 (1894). — (10) DUNSTAN, W. R., u. TH. A. HENRY: The nature and origin of the poison of Lotus arabicus. Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B **194**, 515 (1900). — (11) The nature and origin of the poison of Lotus arabicus. Proc. Royal Soc. London **67**, 224 (1900); **68**, 374 (1901). — (12) Cyanogenesis in plants part. II. The great millet, Sorghum vulgare. Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **199**, 399 (1902). — (13) Cyanogenesis in plants part III. On phaseolunatin, the cyanogenetic glucoside of Phaseolus lunatus. Proc. Royal Soc. London **72**, 285 (1903). — (14) DUNSTAN, W. R., TH. A. HENRY u. S. J. M. AULD: Cyanogenesis in plants part IV. The occurrence of phaseolunatin in common flax (Linum usitatissimum). Ebenda Ser. B **78**, 145 (1906).

(15) EASTERFIELD, T. H., u. B. C. ASTON: Notiz über die Karakafrucht. Chem. News **88**, 20. — (16) EMMERLING, O.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3810 (1901).

(17) FINCKE, H.: Blausäurebestimmung in Rangoonbohnen. Chem.-Ztg. **44**, 318 (1920). — (17a) FINNEMORE, H., u. CH. B. COX: Blausäurebildende Glucoside in australischen Pflanzen. Journ. Proc. Roy. Soc. New South Wales **62**, 369 (1929); Chem. Zentralblatt

1930 I, 1806. — (*18*) FISCHER, E.: Über ein neues dem Amygdalin ähnliches Glucosid. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1508 (1895). — (*19*) FISCHER, E., u. G. ANGER: Ebenda **52**, 854 (1919). — (*20*) FISCHER, E., u. M. BERGMANN: Ebenda **50**, 1047 (1917). — (*21*) FORDOS u. GÉLIS: Analyses du cyanure de potassium du commerce. Journ. Pharm. et Chim. [3] **23**, 48 (1853).

(*22*) GORTER, K.: L'hiptagine. Bull. Jard. Bot. Buitenzorg [3] **2**, 187 (1920). — (*23*) GREEN nach M. HENRICI: Premilinary report upon the occurrence of hydrocyanic acid in the grasses of Betchuanaland **11**, **12**. Rep. Dir. vet. Educ. and Res. Part 1, 495 (1926).

(*24*) HAGEN, S. K.: Über Bestimmung von Cyanwasserstoff in Limabohnen mit besonderer Rücksicht auf die für die Glucosidspaltung günstigste Wasserstoffionenkonzentration. Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **55**, 284 (1928); **59**, 211 (1930). — (*25*) HÉRISSEY. H.: Sur la „prulaurasine" glucoside cyanhydrique cristallisé retiré des feuilles de laurier-cerise. Journ. Pharm. et Chim. [6] **23**, 1 (1906); Das blausäureliefernde Glucosid der Blätter von Prunus laurocerasus. Arch. der Pharm. **245**, 463 (1907). — (*26*) Présence de l'amygdonitrileglucoside dans le Cerasus padus Delarbe. Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**, 194 (1907); Vorkommen von Amygdonitrilglykosid in Cerasus padus Delarbe. Arch. der Pharm. **245**, 641 (1907). — (*27*) Gewinnung von Prulaurasin durch Einwirkung eines löslichen Fermentes auf Isoamygdalin. Arch. der Pharm. **245**, 638 (1907).

(*28*) JONG, A. W. K. DE: L'acide cyanhydrique des feuilles du Pangium edule. Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**, 24 (1909). — (*29*) Sur la présence de phaséolunatine dans les feuilles de Phaseolus lunatus. Ebenda **28**, 38 (1909). — (*30*) JORISSEN, A., u. E. HAIRS: La linamarine. Nouveau glucoside, fournissant de l'acide cyanhydrique par dédoublement et retiré du Linum usitatissimum. Bull. Acad. roy. Belgique [3] **21**, 529 (1891).

(*31*) KOLTHOFF, J. M.: Der Nachweis und die colorimetrische Bestimmung von Cyanwasserstoff als Rhodanid. Ztschr. f. anal. Ch. **63**, 188 (1923). — (*32*) KUHN, R., u. H. SOBOTKA: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1767 (1924).

(*33*) LAVIALLE, P., u. L. VARENNE: Charactérisation et dosage des petites quantités de l'acide cyanhydrique. Journ. Pharm. et Chim. [7] **17**, 97 (1918). — (*34*) LÜHRIG, H.: Über den Blausäuregehalt von Phaseolus lunatus. Chem.-Ztg. **44**, 166 (1920).

(*35*) MALITZKY, W. P., u. M. T. KOSLOWSKY: Über die mikrochemische Bestimmung von Blausäure mittels der BRUNSWIK-Reaktion. Mikrochemie **7**, 94 (1929). — (*36*) MIRANDE, M: Influence exercée par certaines vapeurs sur la cyanogenèse végétale. Procédé rapide pour la recherche des plantes à acide cyanhydrique. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**, 140 (1909). — (*37*) MOORE, CH. W., u. F. TUTIN: Bemerkung über Gynocardin und Gynocardase. Journ. Chem. Soc. London **97**, 1285 (1910).

(*37a*) POWER u. GORNALL: Proc. Chem. Soc. **20**, 137 (1904). — (*38*) POWER, F. B., u. LEES: Gynocardin, a New Cyanogenetic Glucoside. Journ. Chem. Soc. London **87**, 349 (1905).

(*38a*) ROBIQUET u. BOUTRON-CHARLARD: Ann. de Chim. **44**, 352, 359, 376 (1830); Ann. Chim. med. **1830**, 380; Journ. de Pharm. **1830**, 88. — (*39*) ROSENTHALER, L.: Über die Samen von Schleichera trijuga. Schweiz. Apoth.-Ztg. **58**, 17 (1920). — (*40*) Zur Prüfung der TREUBschen Hypothese. Biochem. Ztschr. **134**, 215 (1922). — (*41*) Über den Nachweis der Blausäure in Pflanzen. Schweiz. Apoth.-Ztg. **60**, 477 (1922). — (*42*) In welcher Form kommt Blausäure im Pflanzenreich vor? Ebenda **57**, 571 (1919). — (*43*) Zur Prüfung der TREUBschen Hypothese II. Biochem. Ztschr. **190**, 168 (1927). — (*44*) Nachweis von blausäureaddierenden Stoffen in blausäurehaltigen Destillaten. Pharm. Act. Helvet. **4**, 63 (1929). — (*44a*) Über den Nachweis von Aldehyden und Ketonen; Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. 1923. Stuttgart: F. Enke.

(*45*) SKEY, W.: Chem. News **27**, 190 (1873). Ref. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 627 (1873).

(*46*) STEKELENBURG, N. J.: Zur physiologischen Bedeutung der Blausäureglucoside im Pflanzenstoffwechsel. Dissert., Amsterdam 1931.

(*47*) VERSCHAFFELT, E.: Over het blauwzuur in de uitloopende knoppen bij Prunus. Versl. Akad. Wetensch. Amsterd., Wis- en natuurkd. Afd. **1902**.

(*48*) ZEMPLÉN, G., u. A. KUNZ: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1357 (1924).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Blausäureglucoside[1 2].

Von **M. HADDERS** und **C. WEHMER**, Hannover.

1. Amygdalin (*Glucoprunasin*, l-Mandelsäurenitril-β-Gentiobiosit), $C_{20}H_{27}O_{11}N$.

Vorkommen: Vorzugsweise bei *Rosaceen*, vereinzelt auch bei *Elaeocarpaceen* und *Asclepiadaceen* sicher nachgewiesen, sonstige Vorkommen unsicher; besonders im Samen, bisweilen auch Blättern und Rinde.

Fam. **Gramineae:** *Tridens flavus*, „Tall Red Top" (Kraut); *Amygdalin* scheint zu fehlen (aber amygdalinspalt. Enzym vorhanden!).

Fam. **Ranunculaceae:** *Aquilegia vulgaris* L., ACKLEI (Pflanze); *amygdalin*artige Verbindung.

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Spiraea japonica* L. (Blätter) und *S. sorbifolia* L. (Kraut und Blüten); unsicher! — *Pygeum latifolium* MQ. und *P. parviflorum* T. et B. (Rinde). — (*Pomoideae*): Durchweg im Samen folgender: *Eriobotrya japonica* LINDL. (*Mespilus j.* THBG.), Japanische Mispel. — *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn. — *Cydonia vulgaris* PERS., Quitte (Samen = *Quittenkerne*). — *C. japonica* PERS., Japanische Quitte. — *C. oblonga* MILL. — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (auch in Samenschale). — *P. Aucuparia* GAERTN. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (hier in Blättern, Knospen, jungen Trieben und Rinde), nach früheren *Amygdalin* (ist wohl Mandelnitrilglykosid) und Samen. — *P. Aria* EHRH. (*Sorbus A.* CRTZ.), Mehlbeere (Samen). — (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* STOK. (*Amygdalus communis* L. var. *amara*), Mandelbaum (Samen = *Bittere Mandeln*). — *P. Persica* SIEB. et ZUCC. (*Persica vulgaris* DC.), Pfirsichbaum (hier auch in jungen Trieben und Samen = *Pfirsichkerne*). — *P. armeniaca* L., Aprikosenbaum (Samen = *Aprikosenkerne*). — *P. domestica* L., Zwetsche (anscheinend in Samen = *Zwetschenkerne* und jungen Trieben). — *P.-Species* u. Variet. divers., Pflaumensorten (Samen = *Pflaumenkerne*). — *P. sphaerocarpa* Sw. (Samen). — *P. avium* L., Vogelkirsche (Samen, aber nicht in Rinde, Blättern, Trieben und Wurzeln). — *P. Cerasus* L., Sauerkirsche; im Samen = *Kirschkerne* (nicht in Blättern, Trieben, Rinde und Blüten). — *P. virginiana* MILL. (*P. serotina* EHRH.), „Wild cherry" (Blätter; im Samen *l-Amygdalin*, in Rinde *Prunasin*, s. unten Nr. 7). — *P. cocomilla* TEN. (Samen). — *P. spinosa* L., Schlehe (Samen). — *P. Mahaleb* L., Weichselkirsche (ebenso), ältere Angabe! — *P. Laurocerasus* L., Kirschlorbeer (Samen). — *P. Padus* L., Traubenkirsche (im Samen angeblich); nach älteren Angaben auch in Blättern und Rinde, ist nach neueren *Prunasin*, s. Nr. 7, S. 1059. — *P. occidentalis* Sw. (Samen). — *Amygdalus nana* (ebenso).

Fam. **Elaeocarpaceae:** *Sloanea Sigun* SZYSZ. (*Echinocarpus S.* BL.) (Rinde).

Fam. **Sapotaceae:** *Lucuma Bonplandia* H., B. et KTH. (Same); ältere Angabe, zweifelhaft! — *L. mammosa* GAERNT. (*Sapota m.* JUSS.), ebenso!

Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema latifolium* WALL. (Blätter).

2. Dhurrin (*p-Oxymandelsäurenitril-glucosid*), $C_{14}H_{17}O_7N$.

Vorkommen:

Fam. **Gramineae:** *Sorghum vulgare* PERS. (*Andropogon Sorghum* ROTH.), Gemeine Mohrenhirse, Dhurra, Kaffernhirse (Blätter). — *Panicum maximum* JACQ. und *P. muticum* FORSK.

3. Gynocardin, $C_{13}H_{19}O_9N$.

Vorkommen:

Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus odorata* AIT. (*Gynocardia o.* R. BR.), Gynocardie (Samen). — *Pangium edule* REINW. (*Hydnocarpus e.* PETM.), Samaunbaum (Samen und Blätter).

[1] Literaturnachweise: C. WEHMER: Pflanzenstoffe 2. Aufl. 1929/31, **1**, **2**. — WIESNER: Rohstoffe des Pflanzenreichs 4. Aufl. 1928, **2**, 1804. — CZAPEK: Biochemie der Pflanzen 2. Aufl. 1921, **3**, 205. — EULER u. LUNDBERG in ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon 1911, **2**, 707. — ZEMPLÉN: Ebenda 1914, **8**, 356; 1923, **10**, 892; 1931, **13**, 1021. — MERCK: Index, 6. Aufl. 1929. — BRUNSWIK, Österr. Bot. Ztg. 1923, 58, 68.

[2] Die zahlreichen Pflanzen, in denen Blausäure als wahrscheinliches Spaltprodukt *unbekannter* glucosidischer Stoffe nachgewiesen ist (über 400 Species, ROSENTHALER), scheiden hier aus. *Freie* Blausäure in Pflanzen und deren ätherischen Ölen dürfte stets sekundäres Produkt sein (BRUNSWIK).

4. **Karakin,** $C_{15}H_{24}O_{15}N_3$.

Vorkommen:

Fam. **Anacardiaceae:** *Corynocarpus laevigata* FORST., Karakabaum (Frucht = *Karakafrucht*); neben *Corynocarpin* (wohl Spaltungsprodukt des *Karakin*).

5. **Linamarin** (*Phaseolunatin*), $C_{10}H_{17}NO_6$.

Vorkommen: Sicher nur in 4 dicotylen Familien nachgewiesen; in Kraut, Samen oder Knollen.

Fam. **Juncaginaceae:** *Triglochin maritima* L. und *T. palustris* L. (Kraut); anscheinend *linamarinartiges* Glucosid.

Fam. **Ranunculaceae:** *Thalictrum aquilegifolium* L. (Blätter). — *Th. angustifolium* L. (ebenso).

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lotus corniculatus* L., Gemeiner Hornklee (Kraut); unsicher! — *Phaseolus lunatus* L., Mondbohne, Javabohne (Samen und Blätter), früher. *Phaseolunatin,* identisch mit *Linamarin.*

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (ganze Pflanze und Samen). — *L. perenne* L. (Stengel).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Hevea brasiliensis* MÜLL. (Samen); unsicher! — *Manihot utilissima* POHL (*Jatropha Manihot* L.), Bittere Cassave (Knollen). — *M. palmata* MÜLL. (*M. Aipi* POHL), Süße Cassave (Knollen).

Fam. **Compositae:** *Dimorphotheca Ecklonis* DC. (Kraut).

6. **Lotusin,** $C_{28}H_{31}O_{16}N$.

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lotus arabicus* L. (Kraut); vielleicht auch in *L. australis* ANDR. und anderen *L.*-Arten.

7. **Prunasin** (*l-Mandelnitrilglucosid,* Amygdonitrilglucosid), $C_{14}H_{17}O_6N$.

Vorkommen: Nur bei *Rosaceen* gefunden; in Samen, Blättern oder anderen vegetativen Teilen nachgewiesen.

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Photinia serrulata* LINDL. (Blätter). — (*Pomoideae*): *Pirus Aucuparia* GAERTN. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (Blätter, Knospen, junge Triebe und Rinde); früheres *Amygdalin,* ist wohl Mandelnitrilglucosid ? — (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* STOK. (*Amygdalus communis* L. var. *amara*), Mandelbaum (Samen = *Bittere Mandeln*). — *P. macrophylla* SIEB. et ZUCC. (Blätter). — *P. virginiana* MILL. (*P. serotina* EHRH.), Wild cherry (Rinde); im Samen aber *l-Amygdalin,* s. oben! — *P. Padus* L., Traubenkirsche (Blätter, Blüten, Samen und Rinde); nach älterer Angabe *kryst.* u. *amorph. Amygdalin,* ist nach neueren *Prunasin.*

8. **Prulaurasin** (*d, l-Mandelnitrilglucosid*), $C_{14}H_{17}O_6N$.

Vorkommen: Nur bei *Rosaceen*; in Blättern oder Rinde bislang nachgewiesen.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Cotoneaster microphylla* WALL. (Blätter). — *Cydonia vulgaris* PERS., Quitte (Blätter); nach früheren „*Laurocerasin*"! — (*Prunoideae*): *Prunus Laurocerasus* L., Kirschlorbeer (Blätter = *Kirschlorbeerblätter*); früher als „*Laurocerasin*" („amorphes Amygdalin")[1]. — *P. canadensis* L. und *P. caroliniana* AIT. (Rinde und Blätter). — *P. Padus* L., Traubenkirsche (Rinde); früheres *Laurocerasin* (kein Amygdalin)[1].

9. **Sambunigrin** (*d-Mandelnitrilglucosid*), $C_{14}H_{17}O_6N$.

Vorkommen: Bislang in drei Familien sicher nachgewiesen; in Blättern, Rinde oder Frucht.

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Blätter).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia glaucescens* WILLD. und *A. Cheelii* BLAK. (Blätter); 1930.

---

[1] „*Laurocerasin*" wurde früher auch angegeben für *Cotoneaster vulgaris* LINDL. (*Mespilus Cotoneaster* L.), Bergmispel (Blätter). — *Eriobotrya japonica* LINDL. (*Mespilus j.* THUNBG.), Japanische Mispel (Samen), späteres *Amygdalin.* — *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsich (Blätter). — *P. sphaerocarpa* SW. (Rinde); angeblich *Laurocerasin.* — *P. avium* L., Süßkirsche (Samen); war anscheinend *Amygdalin.* — *P. cerasus* L., Sauerkirsche (Blätter).

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Blätter, Frucht und Rinde). — *S. nigra* var. *laciniata* hort. (*S. laciniata* MILL.) und *S. nigra* var. *pyramidalis* hort. (Blätter). — *S. Ebulus* L., Zwergholunder (ebenso); zweifelhaft!

10. Vicianin (*l-Mandelsäurenitril-vicianosid*), $C_{19}H_{25}O_{10}N$.

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Vicia angustifolia* ALL., Schmalblättrige Wicke (Samen).

11. Hiptagin (*Hiptageninglucosid*), $C_{10}H_{14}O_9N_2$.

Vorkommen:
Fam. **Malpighiaceae:** *Hiptage Madablota* GAERTN. (Wurzel- und Zweigrinde).

25. Indoxylglucoside.

Von **L. ROSENTHALER**, Bern.

Nachweis. *Zum Nachweis von Indoxylglucosiden in der Pflanze* kann man das Verfahren von MOLISCH benutzen. Frisch gepflückte junge Blätter werden sofort nach dem Abpflücken in ein Präparatenglas (15 cm hoch, 5 cm breit mit eingeschliffenem Glasstöpsel) gebracht, auf dessen Boden sich ein kleines offenes Gefäß mit Ammoniak oder absolutem Alkohol befindet. Welches von beiden wirkt, ist nicht vorauszusehen, man muß deshalb beide Versuche ansetzen. Nach 1 Tag bringt man das Material auf 24 Stunden in absoluten Alkohol. Betrachtet man dann geeignete Präparate in Chloral unter dem Mikroskop, so kann man Körnchen von Indigo an den Stellen beobachten, an denen ursprünglich Indoxylglucosid vorhanden war.

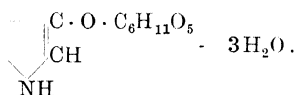
Erhitzt man zerriebene, getrocknete Stückchen indigoliefernder Pflanzen, so erhält man ein Sublimat von Indigo (PIRSCHLE). Bei lebenden Pflanzen genügt schon, sie an der Unterseite ein wenig lokal (mit Streichholz oder brennender Zigarette) zu erhitzen, um einen blaugrünen Ring zu erhalten, der einen braunen Fleck umgibt.

Von Indoxylglucosiden ist nur das Indican par excellence, das Indoxylglucosid der Indigoferaarten und des Polygonum tinctorium bekannt. Bei den zahlreichen anderen Pflanzen, aus denen sich Indigo erhalten läßt, ist die Form des Vorkommens noch zu ermitteln.

Nicht zu verwechseln sind mit den Indoxylglucosiden die Pseudoindicane (MOLISCH), die beim Kochen mit Säuren blau oder blaugrün werden, ohne Indigo zu liefern. Das Rhinantin, das in diese Gruppe gehört, ist zum Unterschied vom Indicanglucosid stickstofffrei.

Weiteres über den mikrochemischen Nachweis der Indoxylglucoside s. TUNMANN-ROSENTHALER (7).

Indican (Indoxylglucosid) $C_{14}H_{17}NO_6 + 3\,H_2O$

$$C_6H_4\langle {}^{C \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5}_{NH} \rangle CH + 3\,H_2O.$$

Darstellung. 1. Verfahren von HOOGEWERFF und TER MEULEN (2).

Man taucht Blätter von Polygonum tinctorium oder Indigofera leptostachya für einige Minuten in kochendes Wasser und erschöpft sie darauf mit warmem Wasser (auf 1 kg Blätter $2^1/_2$ kg Wasser). Die filtrierte Flüssigkeit wird mit Barytwasser erhitzt; man filtriert, leitet in die Flüssigkeit Kohlensäure ein und dampft im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird mit Methanol erschöpft.

die methanolische Lösung mit dem doppelten Volum Äther versetzt. Man filtriert, destilliert Äther und den Alkohol unter vermindertem Druck ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die wäßrige Flüssigkeit wird konzentriert. Über Schwefelsäure scheiden sich die Krystalle des Indicans aus.

2. Verfahren von PERKIN und BLOXAM (5).

1 kg Blätter und Stengel von Indigofera sumatrana werden mit 4 l Aceton 7 Tage lang häufig zusammengeschüttelt. Das Filtrat wird im Vakuum oder bei Luftdruck auf etwa 150 cm^3 konzentriert. Auf Zusatz des zehnfachen Volumens Petroläther entsteht ein klebriger gelbbrauner Niederschlag, der so lange mit Petroläther geschüttelt wird, bis das Filtrat nicht mehr grün ist. Der wäßrige Auszug des Niederschlages wird dekantiert und zur Reinigung mit Äther geschüttelt. Dann neutralisiert man mit $^1/_2$-n-Sodalösung und läßt im Vakuum über Ätznatron eindunsten. Die innerhalb weniger Tage ausgeschiedenen Krystalle sammelt man auf einem BUCHNER-Trichter und streicht auf Tonteller.

Die Mutterlauge gibt in ähnlicher Weise eingedampft nochmals Krystalle. Die Endflüssigkeit wird in Wasser gelöst, die Lösung mit feingepulvertem Kaliumsulfat versetzt. Man dampft im Vakuum zur Trockne ein, extrahiert den Rückstand mit Aceton und erhält so nochmals Rohindican, das man aus Wasser krystallisiert.

Durch weitere Extraktion der ausgezogenen Blätter mit Aceton lassen sich noch weitere Mengen von Indican gewinnen.

Zur Reinigung löst man das Indican in 4 Teilen warmem Wasser und kühlt mit Eis. Bessere Ausbeuten erzielt man auf folgende Weise: Die, wenn nötig, filtrierte Lösung des Rohglucosids in 3 Teilen kochendem absolutem Alkohol wird mit kochendem Benzol bis zum Eintreten einer Trübung versetzt. Falls Trennung in 2 Schichten eintritt, setzt man noch ein wenig absoluten Alkohol hinzu. Man kann die Abscheidung der Krystalle durch Umrühren beschleunigen. Durch Wiederholung unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Krystalle von großer Reinheit.

Ausbeute etwa 3% des lufttrockenen Blattes.

Man kann auch die Reinigung so ausführen, daß man das Glucosid in der dreifachen Menge warmen Weingeistes löst, vom Indigo abfiltriert und konzentriert (PERKIN und THOMAS [6]).

Eigenschaften (nach PERKIN und Mitarbeitern [4, 5].

Fast farblose, manchmal fleischfarbene Prismen. F. des lufttrockenen 57—58°, des über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten 100—101°, des wasserfreien (erst auf 110°, dann auf 160° erhitzen) bei 176—178°. Das aus der absolutalkoholischen Lösung direkt oder durch Benzol (s. oben) erhaltene Produkt ist wasserfrei und löst sich zum Unterschied von wasserhaltigen nur schwer in kochendem absolutem Alkohol und Aceton.

Versetzt man die Lösung des Indicans (in Wasser oder Eisessig) mit ein wenig Nitrosodimethylanilin und 1 Tropfen Salzsäure, so scheiden sich alsbald glänzende Blättchen von Indigotin aus.

Erhitzt man eine wäßrige Lösung von 1 g Indican in 30 cm^3 Wasser (oder wäßrige Auszüge der Blätter von Indigofera sumatrana oder arrecta) in Abwesenheit von Luft mit 1 g p-Nitrobenzaldehyd und fällt mit 5 cm^3 Salzsäure, so erhält man eine rote krystallinische Masse, aus der man mit Aceton p-Nitrobenzaldehydindogenid $C_{15}H_{10}O_3N_2$, F. 273—274°, erhält. Ausbeute fast quantitativ und noch in Verdünnung 1 : 10000. Piperonal reagiert langsamer unter Bildung von 96% der Verbindung $C_{16}H_{11}O_3N$. Aus Weingeist orangefarbene Nadeln, F. 223—224°. Aus der Lösung von 2 g Indican und 2 g Protocatechualdehyd in 30 cm^3 siedendem Weingeist erhält man auf Zusatz von 8 Tropfen

Salzsäure nach 24stündigem Stehen Dihydroxybenzaldehydindogenid $C_{15}H_{11}O_3N$, F. 264—265°; glänzende orangerote Nadeln, die sich in konzentrierter Natronlauge mit blauvioletter, in Ammoniak mit roter Farbe lösen, mit Ferrichlorid eine dunkelpurpurrote Färbung, mit weingeistigem Bleiacetat eine hellorangerote Fällung geben.

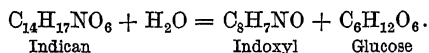
Eigenschaften (nach HOOGEWERFF und TER MEULEN [2]).

Kleine Lanzetten, die wahrscheinlich dem orthorhombischen System angehören. Wasserhaltig schmilzt es bei 57° unter Verlust des Wassers, wasserfrei schmilzt es bei 180°. Geschmack bitter. $[\alpha]_D^{15}$; = ungefähr —50°.

Gut löslich in Wasser, Äthylalkohol, Methanol und Aceton, sehr wenig löslich in Äther, Benzin, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung, aber TOLLENSsche Silberlösung.

Erhitzt man Indican in einem Reagensglas, so entwickeln sich purpurfarbene Dämpfe, die sich als Sublimat vom Aussehen des Indigos an den Glaswänden niederschlagen. In einer Kohlensäureatmosphäre tritt diese Reaktion nicht ein.

Hydrolyse mit verdünnten Säuren oder durch das Enzym Indimulsin ergibt Indoxyl und Glucose[1]:

$$\underset{\text{Indican}}{C_{14}H_{17}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7NO} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Leitet man durch die hydrolysierte Flüssigkeit bei Gegenwart von Eisenchlorür Luft, so tritt Indigobildung ein.

Über die quantitative Bestimmung des gebildeten Indoxyls mit Hilfe von Isatin s. BEYERINCK (1) und ORCHARDSON, WOOD und BLOXAM (3).

Literatur.

(*1*) BEYERINCK: Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **2**, 120 (1899).
(*2*) HOOGEWERFF, S., u. H. TER MEULEN: Contribution à la connaissance de l'indican. Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 166 (1900).
(*3*) ORCHARDSON, WOOD u. BLOXAM: Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 4 (1907).
(*4*) PERKIN, A. G., u. W. P. BLOXAM: Indican. Journ. Chem. Soc. London **91**, 1715 (1907). — (*5*) PERKIN, A. G., u. FR. THOMAS: Indican II. Ebenda **95**, 793 (1909).
(*6*) TUNMANN-ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie. Berlin: Bornträger 1931.

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Indoxylglucoside[2].

Von **M. HADDERS**, Hannover.

Indican, $C_{14}H_{17}NO_6$.

Vorkommen: Außer bei *Leguminosen* auch in einigen *Orchideen*, *Cruciferen*, *Polygonaceen* und *Apocyneen* angegeben; vielfach ist aber nur Entstehung von *Indigo*, doch nicht die Art des Glucosides bekannt[3].

Fam. **Orchidaceae:** *Calanthe veratrifolia* R. BR. (*Limodendron v.*) WILLD. (Blüten und Blätter). — *C. vestita* REHB. — *Epidendron difforme* JACQ. und *Bletia*-Species (ebenso). — *Phajus indigoferus* HASK. (ebenso). — *Ph. grandifolius* LINDL. (*Limodorum Tankervilliae* AIT.) (ebenso); desgleichen andere *Ph.*-Species.

[1] Bei der Säurehydrolyse verläuft die Reaktion nicht glatt. Das in Freiheit gesetzte Indoxyl kondensiert sich unter Bildung brauner amorpher Stoffe; außerdem entstehen Spuren von Indol.

[2] Literaturnachweise s. C. WEHMER: Pflanzenstoffe, 2. Aufl., **1**, 2. 1929/31. — GILG, SCHÜRHOFF u. HOFMAN in WIESNER: Rohstoffe des Pflanzenreichs, 4. Aufl., **1**, 315. 1927. — CZAPEK: Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., **3**, 360. 1921.

[3] Diese Pflanzen sind hier gleichzeitig mit aufgenannt.

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum tinctorium* AIT., Färberknöterich (im Kraut *Indican*).

Fam. **Cruciferae:** *Isatis tinctoria* L., Waid, Färberwaid (Blätter); *Indican*, nach späterer Angabe *Isatan*. — *I. lusitanica* L.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Baptisia tinctoria* R. BR. (*Sophora t.* L.), „Wilder Indigo" (Blätter); Indigo liefernd, ob *indican*haltig? — *Indican* enthalten folgende (Blätter): *Crotalaria retusa* L. — *C. incana* L., *C. turgida* LOISL. und *C. Cunninghamii* R. BR. — *Ononis Anil* MILL. (ist wohl *Indigofera A.* L.). — *Indigofera tinctoria* L., Indigopflanze. — *I. sumatrana* GAERTN. — *I. arrecta* BENTH. (gibt neben *Indigblau* noch *Indirubin* und *Indigogelb*). — *I. leptostachya* DC. — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie. — Ebenso liefern *Indigo*: *Indigofera Anil* L., *I. polyphylla* HASSK., *I. oligosperma* MIQ., *I. argentea* L., *I. galegoides* DC., *I. longeracemosa* BOIV., *I. paucifolia* DEL., *I. disperma* L., *I. coerulea* ROXB., *I. emarginata* POIR., *I. indica* LAM., *I. pseudotinctoria* R. BR., *I. mexicana* L., *I. hirsuta* L., *I. glabra* L., *I. erecta* THBG., *I. endecaphylla* JACQ., *I. cinerea* WILLD., *I. caroliniana* WALT., *I. arcuata* WILLD., *I. angustifolia* L., *Tephrosia tinctoria* PERS. (*Galega t.* L.) und *T. apollinea* L. — *Lonchocarpus cyanescens* BENTH. (Blätter).

Fam. **Polygalaceae:** *Polygala tinctoria* VAHL. (*P. javana* DC.); soll *indigoartigen* Farbstoff liefern.

Fam. **Apocynaceae:** *Echites religiosa* T. et BINN. (*Indican* im Milchsaft). — *Wrightia tinctoria* R. BR. (*Indican* im Kraut). — *W. ceylanica* R. BR. (*C. antidysenterica* R. BR.), soll *Indigo* liefern?

Fam. **Asclepiadaceae:** *Marsdenia tinctoria* R. BR. (*Asclepias t.* ROXB.), *M. parviflora* DEC. und *Pergularia bifida* ZIPP. liefern *Indigo*. — *Asclepias tingens* BCH., ebenso (ob *Indican*?).

Fam. **Acanthaceae:** *Sericographis Mohintli* NEES (*Jacobinia M.* HEMSL.) und *Strobilanthes flaccidifolius* NEES sollen *Indigo* liefern. — *Ruellia hirsuta* NEES und *R. comosa* WALL. sollen den *Roum-Indigo* liefern.

Fam. **Compositae:** *Adenostemma viscosum* FORST. (*A. tinctorium* CASS.) soll *Indigo* liefern. — *Eupatorium laeve* DC., *E. indigoferum* PAR. und *E. lamiifolium* BNTH. et HOOK. sollen *Indigo* liefern.

26. Lauch- und Senföle. Senfölglucoside.

Von **WILHELM SCHNEIDER**, Jena.

A. Lauchöle.

Als solche bezeichnet man eine Gruppe von schwefelhaltigen, stickstofffreien ätherischen Ölen von höchst widerwärtigem, anhaftendem Geruch, die vor allem in Laucharten, aber hier und da auch in Cruciferen und verwandten Pflanzen sich vorfinden. Sie stehen wahrscheinlich in genetischem Zusammenhang mit den Senfölen, mit denen sie zum Teil in ein und derselben Pflanze anzutreffen sind ([2] **3**, 190). In der lebenden Pflanze liegen sie möglicherweise glucosidisch gebunden vor ([5] **1**, 685). Als Bestandteile der Lauchöle treten außer dem stets nur in geringer Menge festgestellten *Schwefelkohlenstoff* und dem selten und ebenfalls nur in Spuren beobachteten *Methylmercaptan* vor allem *organische Sulfide* und ihre höheren Schwefelungsprodukte, die *Disulfide* und *Polysulfide*, auf.

Schwefelkohlenstoff CS_2. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp. 47°, $D^{20} = 1{,}2634$, $n_D^{20} = 1{,}62761$. Die Dämpfe sind äußerst entzündlich und giftig.

Qualitativer Nachweis ([1] **3**, 205; vgl. auch [4a]: Empfindlichkeitsgrenzen). a) Man leitet die zu untersuchenden Gase oder Dämpfe in eine Lösung von Ätzkali in absolutem Alkohol, neutralisiert mit Essigsäure und versetzt mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung; bei Anwesenheit von CS_2 entsteht eine gelbe Fällung von *äthylxanthogensaurem Kupfer* $C_2H_5O \cdot CS \cdot SCu$. b) Man leitet das Gas durch eine ätherische Lösung von *Triäthylphosphin* und beobachtet die Ausscheidung roter Krystalle $P(C_2H_5)_3 + CS_2$.

Darstellung von Triäthylphosphin ([2] 4, 582). Zur ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid (aus 48,6 g Mg und 218 g Äthylbromid in 400—500 cm³ absolutem Äther) läßt man unter starker Kühlung eine Lösung von 60 g PBr_3 in ca. 75 cm³ Äther sehr langsam zutropfen; das Reaktionsprodukt wird im Kohlendioxydstrom destilliert. Ausbeute 70% der Theorie. Farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch. Kp. 128⁰.

c) Nach MALOWAN (7b) wird das zu untersuchende Öl mit 10—20% absolutem Alkohol versetzt und destilliert. Die bis 82⁰ übersiedende Fraktion wird zum CS_2-Nachweis verwendet, eventuell zuvor einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen. Man versetzt das alkoholische Destillat mit konzentriertem alkoholischem Kali, fügt 15proz. Ammoniummolybdat zu und 10proz. HCl oder Eisessig bis zur schwach sauren Reaktion. Bei Anwesenheit von CS_2 tritt sofort eine bleibende rotviolette Färbung auf. Senföl gibt eine ähnliche Reaktion, aber die Färbung verschwindet sofort beim Umschütteln. Sie muß einige Minuten bis längere Zeit, je nach der vorhandenen Menge der Substrate, bestehen bleiben, um für die Gegenwart von CS_2 beweisend zu sein. In dieser Weise ist so noch $^1/_{1000}$ g CS_2 in senfölhaltigem Medium mit Sicherheit nachweisbar. Die Reaktion darf nicht mit H_2SO_4 ausgeführt werden, weil diese Molybdänsäure ausfällt, und fremde Alkohole, wie Benzylalkohol usw., dürfen nicht anwesend sein.

Quantitative Bestimmung. a) Nach der Kupfermethode ([1] 3, 206). Man leitet wie oben unter a) in eine alkoholische Kalilauge und neutralisiert mit Essigsäure. Zur *gravimetrischen* Analyse fällt man mit überschüssiger Kupferlösung und führt das Kupferxanthogenat durch Glühen in Kupferoxyd über. Gewicht des CuO mal 1,9133 gibt Gewicht des CS_2. Zur *titrimetrischen* säuert man mit Essigsäure schwach an, fällt sofort mit einem gemessenen Überschuß an Kupferacetatlösung und titriert im Filtrat das überschüssige Kupfer mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat. Gewicht des von der Xanthogenatlösung verbrauchten Kupfers mal 2,3948 gibt Gewicht des CS_2.

b) Nach der Phosphinmethode ([1] 4, 218). Zur Bestimmung der in jedem Senföl enthaltenen Spuren von CS_2 erhitzt man das Senföl in einem Strom von trockenem CO_2 und leitet die entweichenden Gase durch einen Kühler in Vorlagen, die eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin (s. oben) auf Natronlauge schwimmend enthalten; die ausgeschiedenen Krystalle der oben erwähnten roten Verbindung werden im Vakuum getrocknet und gewogen. Gefundene Gewichtsmenge der Phosphinverbindung mal 0,3919 gibt CS_2.

c) Nach der Methode von MALOWAN (7b). Die rot gefärbte Lösung (s. oben unter Qualitativer Nachweis c) gibt an Petroläther beim Ausschütteln den ganzen Farbstoff ab, und die Farbtiefe kann colorimetrisch mit der einer Standardlösung verglichen werden, welche einer Mischung von genau bekanntem CS_2-Gehalt entstammt.

Vorkommen. CS_2 findet sich stets in geringer Menge im Öl des schwarzen Senfs, wohl von Zersetzungsprozessen des Allylsenföls (s. unten) herrührend ([5] 1, 685 u. 688). Außerdem ist er aber auch als pflanzliches Stoffwechselprodukt bekannt. So bildet der javanische Hutpilz Schizophyllum lobatum beträchtliche Mengen davon ([2] 3, 186).

Mikrochemischer Nachweis. Nach DENIGÈS ([2] 3, 186) durch Überführung in *Dithio-trimercurosalze*. Eine kleine Menge des fraglichen Produkts wird in 10 cm³ Wasser mit entweder einem gleichen Volumen Mercurisulfatlösung oder 0,3—0,4 g $HgCl_2$ oder 2,5 cm³ technischer 80proz. Mercurinitratlösung bzw. 2 g des festen Nitrats und 5—6 Tropfen HNO_3 versetzt und die Flüssigkeit in einer dickwandigen, verschlossenen Flasche $^1/_4$ Stunde (bei Sulfat und Nitrat) oder 1 Stunde (bei Chlorid) im siedenden Wasserbade erhitzt. Man läßt erkalten

und prüft den Niederschlag unter dem Mikroskop. Es entstehen aus dem Sulfat rautenförmige Prismen oder Nadeln $Hg_3S_2SO_4$, aus dem Nitrat weiße, mikroskopische, hexagonale Blättchen $Hg_3S_2(NO_3)_2$ und aus dem Chlorid weiße, fischgrätenartige oder farnblättrige Krystalle $Hg_3S_2Cl_2$. Die gleiche Reaktion geben übrigens COS und Rhodanwasserstoffsäure.

Methylmercaptan $CH_3 \cdot SH$. Widerlich nach faulem Kohl riechende Flüssigkeit. Kp. 6°. Besitzt wie alle Thioalkohole schwach saure Eigenschaften und bildet mit einigen Schwermetallen in Wasser unlösliche Salze. Besonders charakteristisch ist das *Quecksilbermercaptid* $(CH_3 \cdot S)_2Hg$, das durch Umsetzung mit HgO leicht erhalten wird oder beim Einleiten von Methylmercaptan in eine wäßrige Lösung von $Hg(CN)_2$ in mikroskopischen Prismen ausfällt und bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Mit einer alkoholischen Sublimatlösung entsteht die Verbindung $CH_3 \cdot S \cdot HgCl$.

Eine *Isolierung* von Methylmercaptan in Substanz aus pflanzlichem Material kommt nicht in Frage. Es kann sich immer nur um den *Nachweis geringer Mengen* handeln. Zu deren Identifizierung eignet sich das Verfahren von NENCKI ([2] **2**, 148): Man leitet das zu untersuchende Gas durch zwei hintereinandergeschaltete mit einer 3proz. Cyanquecksilberlösung gefüllte Kugelapparate, filtriert den grünlichgelben Niederschlag ab und wäscht ihn gut aus. Noch feucht wird er in einem Kölbchen mit Wasser zu einem Brei angerührt, mit HCl angesäuert und das beim Kochen entweichende Gas in 10proz. Bleiacetatlösung geleitet. Der gelbe Niederschlag besteht aus mikroskopischen Tafeln und Prismen von $(CH_3 \cdot S)_2Pb$, deren Zusammensetzung durch Bestimmung des Bleigehaltes nachgeprüft wird.

Neuerdings sind zwei zweckmäßige Verbesserungen des Verfahrens von NENCKI beschrieben worden: NAKAMURA (8a) destilliert zerriebenes, breiiges Wurzelmaterial nach dem Ansäuern mit Oxalsäure unter vermindertem Druck in eine alkoholische $Hg(CN)_2$-Lösung und extrahiert den erhaltenen gelblichen Niederschlag nach dem Trocknen mit heißem Aceton. Aus dem Extrakt gewinnt er das reine farblose Quecksilber-methylmercaptid beim Erkalten in perlmutterglänzenden Krystallen, F. 172° (unkorr.). KOOLHAAS (7a) unterwirft frische Blätter der Destillation mit Wasserdampf und nimmt die Dämpfe in 40proz. Kalilauge auf. Aus dieser Lösung wird das Mercaptan durch 10proz. H_2SO_4 in einem mit Einleitungsrohr, Tropftrichter und Kühler versehenen Rundkolben vorsichtig entbunden und unter Durchleiten eines langsamen, regulierten Luftstromes durch schwaches Sieden in ein an den Kühler angeschlossenes, mit fast gesättigter methylalkoholischer $Hg(CN)_2$-Lösung beschicktes weites U-Rohr geleitet. Wenn alles Mercaptan übergetrieben ist, wird der U-Rohrinhalt durch einen Jenaer Tiegel filtriert, der reinweiße Niederschlag mit Methylalkohol gewaschen und im Tiegel im Vakuum bei 40° über CaO gewichtskonstant getrocknet. Die Zusammensetzung des aus Aceton gereinigten Produkts wird durch Analyse seines Gehaltes an Schwefel und Quecksilber bestimmt. Die Kontrolle der Reinheit der Fällung erfolgt durch jodometrische Titration des aus ihr wiederum im Rundkolben mit HCl in Freiheit gesetzten Mercaptans. Dieses wird zu dem Zweck ähnlich wie oben aus dem Kolben durch einen schwachen Luftstrom aus der sauren, gelinde siedenden Lösung ausgetrieben und jetzt in Waschflaschen, die n/10 Jodlösung als Vorlage enthalten, quantitativ absorbiert und zum Disulfid oxydiert. Die Rücktitration des nicht verbrauchten Jods ergibt den Mercaptangehalt der Fällung.

Den *Nachweis von Spuren* von Methylmercaptan führt man nach DENIGÈS ([2] **2**, 54): Eine Probe des zu prüfenden Materials wird in einigen Kubikzentimetern reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer kleinen Menge

einer 1proz. Lösung von *Isatin* in konzentrierte Schwefelsäure versetzt. Grünfärbung zeigt das Mercaptan an.

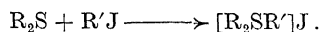
Empfindlicher ist die Reaktion, wenn man das kugelförmig geschmolzene Ende eines Glasstabes mit der Isatinschwefelsäure benetzt und in den Dampfraum, in dem sich das Mercaptan befindet, einführt. Eine sehr schnell auftretende Grünfärbung kann man deutlicher machen, indem man nach genügender Einwirkung der Dämpfe das gefärbte Ende des Glasstabes in etwas konzentrierte Schwefelsäure einführt, die den färbenden Stoff aufnimmt. Durch mehrfache Wiederholung der Operation erhält man eine genügend kräftige Farbe der Säure. Diese Reaktion geben auch andere Mercaptane, nicht aber Sulfide.

Wenn zugleich anwesende Aldehyde oder höhere Alkohole die Färbung durch das Mercaptan zerstören oder maskieren, dann verwendet man zum Nachweis *Nitroprussidnatrium*. Es genügt dazu, das Produkt in wäßriger Lösung oder Suspension mit einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge zu versetzen, einige Augenblicke zu schütteln, mit Wasser zu verdünnen und Nitroprussidnatrium zuzufügen. Man erhält eine rotviolette Färbung, die nicht auf H_2S zurückzuführen ist, falls auf Zusatz von alkalischer Bleilösung kein PbS entsteht. Wenn letzteres der Fall ist, muß man bei der Reaktion die Alkalilauge durch alkalische Bleilösung ersetzen, dann erst Nitroprussidnatrium zugeben. Die schwarze Farbe des PbS verhindert die Beobachtung der rotvioletten Färbung nicht.

Vorkommen. Methylmercaptan wurde nachgewiesen in frischen Raphanuswurzeln (Daikon, R. Sativus L.), und zwar in einer Menge von 0,31 g je 40 kg (8a) sowie in den Blättern verschiedener Lasianthusarten (L. lucidus Bl., L. purpureus Bl., L. stereocarius Bl., L. bracteolatus Miq., nicht aber in L. laevigatus Bl.) (7a). Der Gehalt ist auch bei gleicher Lasianthusart wenig konstant und schwankt zwischen 0,07 und 1,35 g Mercaptan in 1000 g frischer Blätter. Es entsteht ferner allgemein bei der Fäulnis von Eiweiß durch anaerobe Bakterien. Spuren eines Mercaptans sind im Bärlauchöl (Allium ursinum) beobachtet worden ([5] **1**, 685; **2**, 410).

Dialkylsulfide und -polysulfide. Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören die eigentlichen Lauchöle.

Die *Dialkylsulfide (Thioäther)* R · S · R sind farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, mit Wasser nicht mischbare, in rohem Zustande widerlich riechende Flüssigkeiten. Nach Behandlung mit Kupferpulver bei ca. 300° besitzen sie einen ätherischen, nicht unangenehmen Geruch. Ihr Schwefelatom ist sehr fest gebunden und durch Additionsvermögen ausgezeichnet. So vereinigen sie sich mit Brom und Jod zu in der Kälte krystallinischen Produkten. Halogenalkyle werden von ihnen addiert unter Bildung von gut krystallisierenden *Sulfonium- (Thionium-) Salzen*:

$$R_2S + R'J \longrightarrow [R_2SR']J\,.$$

Durch starke Salpetersäure werden die Sulfide mit gesättigten Radikalen in der Hitze zu *Sulfoxyden* R · SO · R und weiterhin zu *Sulfonen* $R \cdot SO_2 \cdot R$ oxydiert. Bei Anwesenheit ungesättigter Radikale verläuft die Einwirkung starker HNO_3 schon bei niedriger Temperatur sehr heftig und führt zur Zerstörung des Moleküls unter Bildung von niedrigmolekularen organischen Säuren neben Schwefelsäure. Mit einigen Schwermetallsalzen, vor allem mit *Quecksilberchlorid*, *Platinchlorid* und *Goldchlorid* geben die Sulfide schwerlösliche, farblose bzw. gelbe, zu ihrer Identifizierung und zu ihrem Nachweis geeignete Additionsverbindungen.

Künstlich erhält man Dialkylsulfide durch Umsetzung von Halogenverbindungen oder alkylschwefelsauren Salzen mit K_2S. Ferner werden sie bei der Entziehung von Schwefel durch Reduktionsmittel, wie Zinkstaub, aus den Polysulfiden gebildet.

Die *Dialkyldisulfide* R · S · S · R sind ebenfalls in Wasser kaum lösliche flüchtige Öle von unangenehmem Geruch. Sie sieden bedeutend höher als die zugehörigen Sulfide und entstehen schon durch Luftoxydation aus den Mercaptanen oder werden besser künstlich aus deren Alkalisalzen durch Einwirkung von Jod erhalten:

$$2R \cdot SNa + 2J \rightarrow R_2S_2 + 2NaJ.$$

Ähnlich wie die Thioäther werden auch die Disulfide durch die oben genannten Metallchloride in alkoholischer Lösung gefällt. Das eine ihrer beiden Schwefelatome geben sie verhältnismäßig leicht an Metalle ab, worauf ihre Überführbarkeit in die einfachen Sulfide beim Erwärmen mit Zinkstaub und weiter ihr *mikrochemischer Nachweis* mit $AgNO_3$ (Schwärzung durch Ag_2S-Bildung) beruht. Durch gemeinsame Oxydation von Mercaptanen und Schwefelwasserstoff dürfte die Bildung von *Polysulfiden* $R \cdot S_n \cdot R$ in der Pflanze zu erklären sein, indem der aus H_2S frei werdende Schwefel vom Disulfid (bzw. auch von einem einfachen Sulfid) aufgenommen wird. Die schwefelreicheren Polysulfide ähneln in ihren Eigenschaften den Disulfiden, sieden nur noch erheblich höher als diese. Mit starker Salpetersäure reagieren Di- und Polysulfide, namentlich wenn sie ungesättigte Radikale enthalten, äußerst lebhaft, häufig explosionsartig unter Abscheidung von freiem Schwefel.

Die *Isolierung der Lauchöle* aus den Pflanzenteilen erfolgt wie die anderer ätherischer Öle durch Destillation mit Wasserdampf, die Zerlegung in ihre Bestandteile im wesentlichen durch fraktionierte Destillation. Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen geschieht außer durch den Siedepunkt durch Elementaranalyse und durch Darstellung krystallisierter Additionsprodukte.

Mikrochemischer Nachweis ([8] S. 140, 141). Spezifische Reaktionen kennt man für die Lauchöle nicht. Am besten geeignet sind dafür *Silbernitrat* (1—2%) und *salpetersaures Palladiumoxydul* (in fast wasserheller Verdünnung). Ersteres liefert einen feinkörnigen Niederschlag von Schwefelsilber, letzteres einen kermesbraunen Niederschlag. Zur Ausführung der Probe werden dünne Schnitte auf dem Objektträger untersucht oder die ganzen Pflanzenteile in die Lösung eingelegt. Das Eindringen dieser wird unter der Luftpumpe beschleunigt, und hierauf werden Schnitte angefertigt, eventuell nach vorheriger Härtung in Alkohol.

In der Epidermis der Zwiebelschuppen von Allium sativum und in den die Gefäßbündel umschließenden Zellen liegen stark lichtbrechende Tropfen, und eben diese Zellen sind es, die mit Silbernitrat eine schwarze Fällung geben. Sie läßt sich auch in den Zellen der Wurzelhaube, in der Oberhaut und dem subepidermalen Rindenparenchym junger Wurzeln, hier und in den Durchlaßzellen auch bei alten Wurzeln beobachten. In geringem Maße auch in der Oberhaut und der Umgebung der Leitbündel der Stengel und Blätter. Wurzeln von Wasserkulturen zeigen die Reaktion nach wenigen Sekunden. Die Reaktion ist allerdings nicht eindeutig, aber Kontrollversuche sprachen durchweg zugunsten der Ansicht, daß die erhaltene Fällung bzw. Färbung durch Knoblauchöl und nicht etwa durch Aldehyde, Traubenzucker oder Gerbstoffe bedingt sind.

Mikrochemisch wurden Lauchöle nachgewiesen in den Alliumarten (Cepa, sativum, porrum, Schoenoprasum moly, Victorialis, ursinum und coerulescens). Von weiteren Vorkommnissen schwefelhaltiger Öle vom Lauchöltypus seien erwähnt: Thlaspi arvense, Iberis amara (Kraut und Samen), Capsella bursa pastoris (Samen), Alliaria officinalis, Lepidiumarten, Raphanus sativus, Samen von Brassica napus L., Cochlearia Draba und Cheiranthus annuus L. Schließlich sei die Bubimrinde aus Kamerun von Skorodophloeus Zenkeri, einer Cäsalpiniacee, erwähnt. Es ist dies die erste Leguminose, in der ein schwefelhaltiges ätherisches Öl aufgefunden worden ist.

Da man bei der mikroskopischen Untersuchung in sehr vielen Fällen von dem Lauchöl in der lebenden Pflanze nichts sieht, erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß wenigstens ein großer Teil des Öles erst postmortal durch Spaltung, analog den Senfölen, aus komplizierteren Schwefelverbindungen vielleicht enzymatisch entsteht. Diese Vermutung wäre aber erst noch genauer zu prüfen.

Bemerkenswert erscheint es, daß junge Pflanzen von Alliaria officinalis in allen Teilen nur Senföl bzw. Sinigrin (s. d.) enthalten und erst später der Knoblauchgeruch immer mehr und mehr auftritt ([2] **3**, 190). Im Öl von Thlaspi arvense sind ebenfalls die Bestandteile des Knoblauchöls neben Senföl enthalten ([5] **2**, 748).

Dimethylsulfid $C_2H_6S = CH_3 \cdot S \cdot CH_3$. Sehr leicht flüchtiges, gereinigt ätherisch und zugleich nach Meerrettich riechendes Öl. Kp. 38°, $D_{21} = 0,846$. Bildet mit $HgCl_2$ in alkoholischer Lösung weißen, voluminösen Niederschlag $2(CH_3)_2S, 3HgCl_2$, Nadeln, die sich am Licht schwarz färben und bei raschem Erhitzen bei 150—151° schmelzen. Mit Platinchlorid ein gelbes Krystallpulver $2(CH_3)_2S, PtCl_4$, das sich bei 218° zersetzt, ohne zu schmelzen. Mit CH_3J entsteht ein *Jodmethylat* $(CH_3)_3SJ$ (Trimethylsulfoniumjodid): sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Prismen aus Wasser, zerfällt bei 215°, ohne zu schmelzen. Konzentrierte HNO_3 verwandelt in das Nitrat des *Dimethylsulfoxyds* $CH_3 \cdot SO \cdot CH_3$, rauchende HNO_3 bei höherer Temperatur in *Dimethylsulfon* $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ (F. 108°), das gegen HNO_3 sehr beständig ist und von ihr nicht unter Bildung von H_2SO_4 oxydiert werden kann ([1] **1**, 288—290).

Isolierung aus dem amerikanischen Pfefferminzöl ([5] **1**, 685). Durch fraktionierte Destillation des Rohöls erhält man eine um 40° siedende Fraktion von starkem, sehr unangenehmem Geruch als Vorlauf, deren Schwefelgehalt in folgender Weise zu erkennen ist: Man verbrennt einige Tropfen der Flüssigkeit unter einem großen umgekehrten Becherglas und spült den kondensierten Wassertropfen zusammen. Nach Zusatz von etwas reiner Kaliumpermanganatlösung kocht man mit etwas HCl bis zur Entfärbung und setzt $BaCl_2$ zu. Reichlicher Niederschlag von $BaSO_4$. Durch wiederholtes sorgfältiges Fraktionieren stellt man einen konstanten Siedepunkt von 37—38° fest. Die Identifizierung erfolgt durch Darstellung bzw. Analyse der oben erwähnten Derivate.

Nachweis. Von 50 cm³ des zu untersuchenden rohen Öles wird etwa 1 cm³ abdestilliert und auf wäßrige $HgCl_2$-Lösung geschichtet: weiße Haut an der Berührungsstelle. Diese Reaktion zeigen nur Rohöle, aus denen der Vorlauf nicht durch Rektifikation schon entfernt ist.

Vorkommen. Außer im oben genannten Öl noch im Reunion- und afrikanischen Geraniumöl sowie in Spuren in einem sich unnormal verhaltenden Senföl indischer Herkunft ([5] **1**, 685; **2**, 763).

Divinylsulfid $C_4H_6S = CH_2{=}CH{-}S{-}CH{=}CH_2$. Farbloses Öl von ätherischem, an Allylsulfid erinnerndem Geruch. Kp. 101°, D = 0,9125. Wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Äther mischbar. Wird von konzentrierter H_2SO_4 zerstört unter Rotfärbung und Entwicklung unerträglich riechender Gase. Konzentrierte HNO_3 wirkt heftig ein, bis zur Entzündung. Dabei entstehen, ebenso wie bei der Oxydation durch andere kräftige Oxydationsmittel CO_2, Oxalsäure und H_2SO_4. Versetzt man 1 Mol. des Sulfids mit 3 Mol. Brom tropfenweise unter luftdichtem Verschluß und erwärmt danach etwas, so erhält man ein farbloses, dickflüssiges Öl $(C_2H_3Br_2)_2SBr_2$ vom Kp. 195°. Trockenes Silberoxyd bei 30° tauscht S gegen O aus und bildet Vinyläther $(C_2H_3)_2O$, feuchtes Ag_2O oxydiert nach und nach zu Acetaldehyd und weiter zu Essigsäure. Vermischt man Vinylsulfid mit dem gleichen Volumen Alkohol und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von $AgNO_3$ vorsichtig, so entsteht ein weißer, selten deutlich krystallinischer Niederschlag von $(C_2H_3)_2S, 2AgNO_3$. F. 87°. Quecksilberchlorid setzt sich mit dem Sulfid in alkoholischer Lösung in komplizierter Weise um. Fällt man die Mischung mit viel Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht mit Alkohol aus und versetzt mit Wasser, so erhält man farblose Prismen von der Zusammensetzung $C_8H_{12}Cl_4S_2Hg_2$. F. 91°.

Beim Verreiben der Quecksilberverbindung mit Kaliumrhodanid bildet sich *Vinylsenföl* $C_2H_3 \cdot NCS$. Fügt man zu der mit einem gleichen Volumen Alkohol verdünnten Lösung von Vinylsulfid eine alkoholische Lösung von Platinchlorid im Überschuß und setzt vorsichtig Wasser hinzu, läßt mehrere Tage stehen und zieht den entstandenen abfiltrierten gelben, flockigen Niederschlag mehrere Male mit warmem Alkohol zur Entfernung eines Nebenprodukts aus, so erhält man eine Platinverbindung $C_{12}H_{18}Cl_8S_3Pt_2$ als feurig gelbes Pulver. F. 93° ([1] **1**, 434).

Vorkommen und Isolierung ([5], **2**, 409). Divinylsulfid bildet nach SEMMLER den Hauptbestandteil des Bärlauchöls (Allium ursinum), das in allen Teilen der Pflanze sich findet. Bei der Destillation der ganzen Pflanze mit Wasserdampf erhält man 0,007% eines stark lichtbrechenden Öles von dunkelbrauner Farbe und einem zwar knoblauchähnlichen, aber deutlich davon verschiedenen Geruch. $D_{13} = 1{,}015$. Gegen trockenes HCl verhält es sich wie Knoblauchöl. Salpetersäure wirkt explosionsartig unter Abscheidung von Schwefel. Auch metallisches Kalium reagiert mit dem Rohöl heftig unter Gasentwicklung und Bildung einer dickbreiigen Masse. Bei sehr langsamer erneuter Destillation destillieren etwa zwei Drittel des Gesamtöls zwischen 90 und 107° über, das Destillat bildet ein Gemenge von Divinylsulfid mit geringen Mengen eines schwefelreicheren Produkts. Zur Reindarstellung des Divinylsulfids wird das gesamte Rohöl nach der Entwässerung tagelang über Kaliumstücken stehengelassen, dann wird filtriert, das Filtrat wieder mit Kalium behandelt, bis dieses keine Gasentwicklung mehr hervorruft, und dann das erneut filtrierte Öl destilliert. Man erhält so ein farbloses, zwischen 99 und 103° überdestillierendes Öl, das die oben angeführten für reines Divinylsulfid charakteristischen Reaktionen gibt. Die Elementaranalyse ist unter gewissen Vorsichtsmaßregeln durchzuführen. Zur C- und H-Bestimmung wird im Sauerstoffstrome über Bleichromat verbrannt. Das zum Abwägen benutzte Glaskügelchen muß eine sehr feine Capillare haben, deren Öffnung vollkommen von gepulvertem Bleichromat umgeben sein muß. Die Verbrennung ist sehr langsam auszuführen und zum Schluß muß bis zum Schmelzen des Bleichromats geglüht werden. Die Schwefelbestimmung ist nach der Methode von CARIUS nur sehr schwierig durchzuführen, weil das Sulfid mit der roten rauchenden HNO_3 im Augenblick der Berührung häufig unter Explosion reagiert. Sehr gute Ergebnisse liefert die Methode von SAUER, nach der man die durch Verbrennung der Substanz gebildete SO_2 in bromhaltiger HCl auffängt und als H_2SO_4 bestimmt.

Die Gasentwicklung, die das Rohöl mit Kalium liefert, weist auf das Vorhandensein einer geringen Menge eines *Mercaptans* hin. Die Entstehung von Kaliumpolysulfiden bei der Vorbehandlung des Rohöls läßt im Zusammenhang mit dem höheren Schwefelgehalt und der dunkleren Farbe der höher siedenden Anteile bei gleichem Verhältnis von C : H wie 2 : 3 darauf schließen, daß neben Divinylsulfid auch noch dessen Polysulfide, zum mindesten das *Divinyltrisulfid* $C_2H_3 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_2H_3$ in dem Bärlauchöl in beträchtlichen Mengen enthalten ist.

Diallylsulfid $C_6H_{10}S = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Farbloses, nach Knoblauch riechendes Öl. Kp. 140°, $D_{27} = 0{,}887$. Wird dargestellt durch Erwärmen von Allyljodid mit K_2S in alkoholischer Lösung. In Wasser nur wenig löslich. Unter den beim Divinylsulfid angegebenen Bedingungen liefert es die entsprechenden Verbindungen: $C_6H_{10}S, 2\,AgNO_3$ (weiße in Wasser leicht lösliche Nadeln), $C_{12}H_{20}Cl_6S_3Hg_4$ (amorphes Pulver) und $C_{24}H_{40}Cl_6S_9Pt_4$ (gelber, amorpher Niederschlag, F. 130°). Durch Erhitzen der Quecksilberverbindung mit KCNS bildet sich *Allylsenföl*. Das Sulfid entsteht aus den Polysulfiden durch Schwefelentziehung mittels Zinkstaub.

Für die auf diese Weise aus den Bestandteilen des Knoblauchöls bereitete Verbindung beobachtete SEMMLER ([1] **1**, 440) die folgenden Konstanten: Kp.$_{750}$ 136—140°, Kp.$_{15,5}$ 36—38°, $D_{16} = 0,8991$. Auf Grund älterer Versuche von WERTHEIM wurde lange Zeit angenommen, daß der Hauptbestandteil des Knoblauchöls Diallylsulfid sei, bis SEMMLER nachwies, daß von dieser Verbindung in diesem Öle auch keine Spur vorkommt. Damit werden auch die weiteren früheren Angaben, daß im Kraut und Samen verschiedener Cruciferen sich Stoffe fänden, die bei der Einwirkung von Wasser und nachfolgender Destillation mit Wasserdämpfen Diallylsulfid liefern, hinfällig ([5] **2**, 407).

Diallyldisulfid $C_6H_{10}S_2 = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp.$_{16}$ 78—80°, Kp.$_{48}$ 100°. $D_{15} = 1,010$. Künstlich aus 2 Mol. Allylbromid und 1 Mol. Na_2S_2. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln entstehen CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure und Essigsäure.

Diallyltrisulfid $C_6H_{10}S_3 = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}S{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Unangenehm nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp.$_{16}$ 112—122°. $D_{15} = 1,0845$.

Diallyltetrasulfid $C_6H_{10}S_4 = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}S{-}S{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Nicht unzersetzt destillierbar.

Propyl-allyldisulfid $C_6H_{12}S_2 = CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$. Nach Küchenzwiebel riechende Flüssigkeit. Kp.$_{16}$ 66—69°. $D_{15} = 1,0231$. Oxydationsmittel erzeugen außer den aus Allylsulfid entstehenden Oxydationsprodukten auch noch Propionsäure. Zinkstaub verwandelt bei 130° in das Monosulfid $C_6H_{12}S$.

Vorkommen und Isolierung der Allylsulfide. Die vorstehend aufgeführten Polysulfide des Allylradikals bilden im Gemenge miteinander die Bestandteile des Knoblauchöls von Allium sativum. (Vgl. auch Öl von Allium scorodoprasma L. [5] **2**, 410.) Durch Destillation der ganzen Pflanze mit Wasserdämpfen erhält man 0,005—0,009% Öl von gelber Farbe und intensivem, höchst unangenehmem Knoblauchgeruch. Es ist optisch inaktiv und hat ein spezifisches Gewicht von $D_{14,5} = 1,0525$. Das rohe Knoblauchöl absorbiert lebhaft unter Wärmeentwicklung trockenes HCl, wobei die verschiedensten Färbungen auftreten, bis das Ganze schließlich tief indigoblau wird. Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid geben in alkoholischer Lösung voluminöse weiße bzw. gelbe Fällungen. Unter Atmosphärendruck destillieren auch die niedriger siedenden Teile nur unter geringer Zersetzung. Die Zerlegung in die Einzelbestandteile erfolgt nach SEMMLER ([5] **2**, 407/08) durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei 16 mm Druck, wobei es zwischen 65 und 125° übergeht und einen Destillationsrückstand von etwa 10% hinterläßt. Bei mehrere Male wiederholter Fraktionierung erhält man schließlich folgende Fraktionen: I. bis 70°: Ausbeute ca. 6%, bestehend aus *Propyl-allyldisulfid* $C_6H_{12}S_2$. II. 70—84°: lichtgelbes Öl von reinem Knoblauchgeruch, Menge 60%, $D_{14,8} = 1,0237$. Kp.$_{750}$ 196—200°. Liefert bei der Destillation über wenig Kalium im Vakuum völlig farbloses *Diallyldisulfid*. III. 112—122°: gelbes Öl, 20% des Rohöls. Träger des unangenehmen, haftenden Knoblauchgeruchs. Hat die Zusammensetzung des *Diallyltrisulfids*. IV. Der nicht destillierte Kolbenrückstand hat nach der direkten Analyse die Zusammensetzung des *Diallyltetrasulfids*. Alle Fraktionen geben mit $HgCl_2$ bzw. mit Goldchlorid in alkoholischer Lösung voluminöse, in Alkohol wenig lösliche Niederschläge. Die Fraktionen II—IV werden beim Erwärmen mit Zinkstaub in das gleiche Diallylsulfid verwandelt.

Die Bestandteile des Knoblauchöls finden sich ferner im Öl von Thlaspi arvense ([5] **2**, 748) sowie im Öl von Alliaria officinalis, das zu einem Zehntel aus Knoblauchöl (Rest Senföl) besteht (S. 752).

Butyl-crotonylsenfölsulfid $C_9H_{15}NS_2$ vgl. unter Senföle S. 1078.

Sulfide unbekannter Konstitution. Im Öl der Küchenzwiebel (Allium cepa) findet sich als Hauptbestandteil, wie SEMMLER zeigte ([5] **2**, 408), ein

Disulfid $C_6H_{12}S_2$. Kp.$_{10}$ 75—83°. $D_{12} = 1{,}0234$. Es ist dem Siedepunkt nach vom Propylallyldisulfid aus dem Knoblauchöl verschieden. Durch Zinkstaub wird es in ein bei 130° abdestillierendes Sulfid $C_6H_{12}S$, durch nascierenden Wasserstoff (durch Kalium im Öl erzeugt) in ein gesättigtes Disulfid $C_6H_{14}S$ (Kp.$_{10}$ 68—69°) verwandelt.

Das *Zwiebelöl* erhält man bei der Wasserdampfdestillation der ganzen Pflanze in einer Ausbeute von 0,046 %. Das Rohöl ist dunkelbraun und ziemlich dünnflüssig. $D_{8,7} = 1{,}0410$. Es ist optisch aktiv ($\alpha_D = -5°$) und erleidet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Zersetzung. Unter 10 mm Druck geht es fast vollständig zwischen 64 und 125° über. Die I. Fraktion bis 100° bildet ein hellgelbes Öl von deutlichem, nicht unangenehmem Zwiebelgeruch. Sie ist fast ebenso stark linksdrehend wie das Rohöl ($\alpha_D = -4°$). $D_{12} = 1{,}0234$. Die II. Fraktion, die den Hauptanteil ausmacht, siedet zwischen 100 und 125°, ist dunkelgelb und spezifisch schwerer (D = 1,0385). Aus beiden wurde durch erneute fraktionierte Destillation im wesentlichen das gleiche oben erwähnte Disulfid isoliert. In der II. Fraktion ist daneben noch ein Sulfid mit höherem Kohlenstoffgehalt und höherer Dichte enthalten, das möglicherweise mit einer der höher siedenden Verbindungen aus Asa-foetida-Öl identisch ist. Der Destillationsrückstand des Zwiebelöls ist dunkelbraungelb und von widerlichem Geruch. Er enthält eine höhere Schwefelungsstufe des obigen Disulfids, denn mit Zinkstaub entsteht daraus dasselbe Monosulfid wie aus diesem. Alle Fraktionen des Zwiebelöls geben mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ weiße, mit Platin- bzw. Goldchlorid gelbe Niederschläge.

Aus dem *Öl von Asa foetida* isolierte SEMMLER ([2] **3**, 191)

1. ein *Disulfid* $C_7H_{14}S_2$. Kp.$_9$ 83—84°, Kp.$_{760}$ 210—212°. Beim längeren Erhitzen mit Zinkstaub auf 130—150° und darauffolgendem schnellem Abdestillieren wird daraus ein Monosulfid $C_7H_{14}S$ erhalten. Das Disulfid gibt mit alkoholischem $HgCl_2$ einen weißen, durch Wasserzusatz sich vermehrenden Niederschlag, aus dem man durch Auskochen mit Alkohol und Erkaltenlassen des alkoholischen Auszuges schöne Nadeln der Zusammensetzung $C_7H_{14}S_2$, $2\,HgCl_2$ gewinnt.
2. ein *Disulfid* $C_8H_{16}S_2$. Kp.$_9$ 92—96°.
3. ein *Disulfid* $C_{10}H_{18}S_2$. Kp.$_9$ 112—115°. Beide in sehr geringer Menge.
4. ein *Disulfid* $C_{11}H_{20}S_2$. Kp.$_9$ 126—127°.

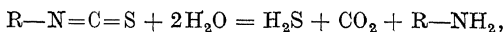
Das ätherische Öl der Asa foetida, des eingetrockneten Milchsaftes aus Umbelliferen der Genus Ferula (Persien) erhält man durch Wasserdampfdestillation aus der Droge. Es hat ein spezifisches Gewicht von 0,95—0,98 und einen Schwefelgehalt von 20—25 %. Die S-Bestimmung nach CARIUS ist wegen der explosionsartigen Reaktion mit HNO_3 mit äußerster Vorsicht auszuführen. Die fraktionierte Destillation des Rohöls wird im Vakuum ohne Anwendung von Kalium über trockenen Bimssteinstücken (Verhinderung des Stoßens) durchgeführt. Man erhält unter 9 mm Druck die folgenden 4 Fraktionen: I. 48—65°. Lichtgelb, enthält relativ wenig Schwefel und besteht im wesentlichen aus einem schwefelfreien ätherischen Öl. II. 80—85°. Hellgelb, $D_{15} = 0{,}9712$, optisch aktiv ($\alpha_D = -12°\,30'$). Macht 45 % des Rohöls aus und besteht fast ganz aus dem Disulfid $C_7H_{14}S_2$. III. 120—130°. Goldgelb, $D_{15} = 1{,}012$, optisch aktiv ($\alpha_D = -18°\,30'$), liefert bei der Destillation über wenig metallischem Natrium die Verbindung $C_{11}H_{20}S_2$ als reines, farbloses, leicht bewegliches Öl. Außerdem wird bei der Aufarbeitung der Fraktionen II und III sehr wenig von den beiden anderen Disulfiden $C_8H_{16}S_2$ und $C_{10}H_{18}S_2$ erhalten. Alle Fraktionen geben Niederschläge mit Hg, Pt und Au-Salzen. Die isolierten Disulfide sind sämtlich ungesättigt, gehören demnach in die Allylreihe und enthalten nach ihrem optischen Verhalten asymmetrisch gebaute Radikale.

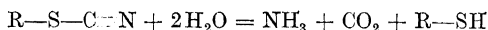
Weitere lauchartig riechende Stoffe, die chemisch fast unerforscht sind, kommen auch bei Leguminosen vor. Ein flüchtiger schwefelhaltiger, von Stickstoff freier Stoff ist in der Rinde von Scorodophleus Zenkeri, ein ähnlicher Stoff in den Samen von Acacia Farnesiana sowie in den Wurzeln und Zweigen anderer Acaciaarten beobachtet worden ([2] **3**, 191).

B. Senföle.

Sie bilden eine Gruppe von Verbindungen, die chemisch als *Ester der Isothiocyansäure* zu betrachten sind und somit außer durch ihren Gehalt an Schwefel auch durch den gleichzeitigen von Stickstoff charakterisiert sind. Soweit sie sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen, treten sie als ätherische Öle auf und besitzen dann einen scharfen Geruch. Alle reizen die Schleimhäute stark und wirken auf der Haut Blasen ziehend. Die ihnen zugrunde liegende Wasserstoffverbindung ist die eine der beiden desmotropen Formen der tautomer reagierenden Rhodanwasserstoffsäure. Von deren Thiocyansäureformel $H \cdot S \cdot C \vdots N$ leiten sich als Ester die Alkylthiocyanate oder Alkylrhodanide $R \cdot S \cdot C \vdots N$, von der Formel der Isothiocyansäure $H \cdot N : C : S$ die Alkyl-isothiocyanate oder Senföle $R \cdot N : C : S$ ab. Diese kann man zum Teil durch Umlagerung aus den Rhodaniden bei höherer Temperatur künstlich gewinnen. Da die *Rhodanwasserstoffsäure* nicht nur systematisch mit den Senfölen verwandt ist, sondern sie hier und da in den Pflanzen begleitet, sei sie im Rahmen dieses Kapitels mit behandelt, obwohl man sie nicht zu den Senfölen selbst rechnen kann.

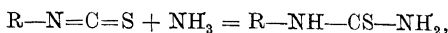
Die *Senföle* sind in reinem Zustande farblose Flüssigkeiten, die in selteneren Fällen (Cheirolin, Erysolin) bei Zimmertemperatur krystallisieren. Zum Teil sind sie unzersetzt destillierbar, zum Teil erleiden sie dabei Zersetzung. Sie lassen sich künstlich außer auf dem obenerwähnten Wege aus den Rhodaniden auch durch Umsetzung von Alkylaminen mit Schwefelkohlenstoff und darauffolgende Spaltung der primär so entstehenden Dithiocarbaminate $R \cdot NH \cdot CS \cdot SH, R \cdot NH_2$ durch Erhitzen mit wäßriger $HgCl_2$-Lösung bereiten. Umgekehrt gehen sie beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder auch mit wäßrigen Alkalien unter Abgabe von H_2S und CO_2 in die entsprechenden Alkylamine über:

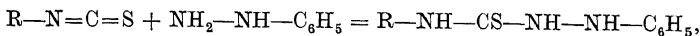
$$R—N=C=S + 2H_2O = H_2S + CO_2 + R—NH_2,$$

woraus sich ihre chemische Konstitution im Gegensatz zu den isomeren Alkyl rhodaniden ergibt, die bei analoger Verseifung nach dem Schema

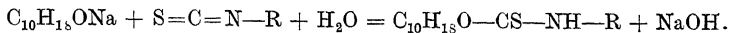
$$R—S—C\equiv N + 2H_2O = NH_3 + CO_2 + R—SH$$

unter Bildung von Mercaptanen zerfallen.

Zum *Nachweis der Senföle* kann man einerseits die Verseifung zum Amin und dessen Identifizierung zumeist in Form eines krystallisierenden Salzes oder Säurederivats verwenden oder ihre Eigenschaft, bei der Behandlung mit ammoniakalisch-alkoholischer Silberlösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber zu liefern, andererseits kann man sie in charakteristische gut krystallisierende und sich leicht direkt aus ihnen bildende Derivate überführen. Als solche eignen sich

1. die bei der Umsetzung mit Ammoniak (zumeist in Gegenwart von Alkohol) entstehenden *Monoalkyl-thioharnstoffe*:

$$R—N=C=S + NH_3 = R—NH—CS—NH_2,$$

2. die mit Phenylhydrazin beim Kochen in heißem Alkohol sich bildenden *Phenyl-alkyl-thiosemicarbazide*:

$$R—N=C=S + NH_2—NH—C_6H_5 = R—NH—CS—NH—NH—C_6H_5,$$

3. die *Alkyl-thiocarbaminsäure-bornylester*, die man durch Umsetzung der Senföle mit Borneolnatrium und Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit verdünnter Säure bereiten kann:

$$C_{10}H_{18}ONa + S{=}C{=}N{-}R + H_2O = C_{10}H_{18}O{-}CS{-}NH{-}R + NaOH.$$

Die *Bestimmung des Senfölgehalts* der pflanzlichen Rohmaterialien sowie der daraus destillierten ätherischen Öle erfolgt zumeist nach Methoden, die auf der Bindung des Senfölschwefels an Silber beruhen (Beispiele s. unter Allylsenföl). Da bei Verfütterung von Rapspreßkuchen der Gehalt an toxisch wirkendem Senföl nicht gleichgültig ist, so sind mit der Senfölbestimmung praktische Interessen verknüpft ([2] **3**, 187).

(*Mikrochemische Reaktionen* sind von PIETSCHMANN[1] am Sinigrin erprobt und auf zahlreiche Senföl führende Pflanzen angewandt worden.

Die Destillate der Pflanzenteile prüft PIETSCHMANN mit Hilfe folgender Reaktionen:

a) Mit Phenylhydrazin (Base). 1 Tropfen einer 0,00002proz. Lösung von Allylsenföl gibt auf dem Objektträger — am besten nach Zusatz von ein wenig Weingeist — feine dünne Nadeln. Bei größerer Konzentration entstehen außer längeren, manchmal verzweigten Nadeln längere sechsseitig zugespitzte, unter dem Mikroskop weiß erscheinende Plättchen, unlöslich in Weingeist, löslich u. a. in Wasser, Glycerin, Chloralhydrat.

b) Das Destillat wird mit der halben Menge konzentrierter Ammoniakflüssigkeit versetzt und ca. 12 Stunden in gut verschlossenem Gefäß aufbewahrt. Dann wird im Becherglas bis auf einen kleinen Rest eingeengt. Von dieser Flüssigkeit bringt man 1—2 Tropfen auf einen Objektträger und läßt bei normaler oder ein wenig erhöhter Temperatur verdunsten. Nach Bedarf wiederholt man das Auftragen der Flüssigkeitstropfen. Je nach der Konzentration der Lösung entstehen Krystalle von Allylthioharnstoff (Thiosinamin), deren Art stark von der Konzentration und von Verunreinigungen abhängt. Gibt man dazu 1 Tropfen Silbernitrat (0,3 g Silbernitrat, 25 Tropfen verdünnte Salpetersäure in 100 cm^3), so erhält man — bei sehr starker Verdünnung erst nach dem Trocknen — feine, lange, meist verzweigte bündel- oder büschelförmig angeordnete Nadeln.

Der Gehalt an Senfölglucosid ist bei Wurzel und Stengel von Armoracia lapathifolia sowie der Wurzel von Alliaria officinalis in der Rinde größer als im Holz. Bei Alliaria officinalis wird die Ausbeute an Senföl mit zunehmendem Alter der Pflanze in Wurzel und Blättern geringer, während sie im Samen mit fortschreitender Reifung zunimmt.

Inwieweit mit diesen Verfahren eine Unterscheidung von Allylsenföl und anderen flüchtigen Senfölen möglich ist, wurde nicht untersucht.

ROSENTHALER[2] benutzt zum mikrochemischen Nachweis flüchtiger Senföle folgendes Verfahren: Man befeuchtet ein wenig das Material (0,05 g Senfmehl) in der MOLISCHschen Gaskammer mit ein wenig Wasser, bedeckt mit einem Deckglas, an dessen Unterseite 1 Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten 1proz. Permanganatlösung hängt, und erwärmt nach 10 Minuten mit kleiner Flamme des Mikrobrenners. Nach 5 Minuten nimmt man das Deckglas ab, versetzt die Permanganatlösung mit 1 Tropfen Salzsäure und bringt Permanganat und Braunstein durch leichtes Erwärmen über dem Mikrobrenner zum Verschwinden. Läßt man dann 1 Tropfen Bariumchlorid hinzufließen, so tritt Trübung durch Bariumsulfat ein.

[1] PIETSCHMANN, A.: Zum mikrochemischen Nachweis der Senföle. Mikrochemie 2, 33 (1924).

[2] ROSENTHALER, L.: Chemische Charakterisierung von Drogen. Pharm. acta Helv. 1, 72 (1926).

Das Verfahren eignet sich zum Nachweis aller flüchtigen Schwefelverbindungen, die durch Permanganat zu Schwefelsäure oxydiert werden. Es empfiehlt sich deshalb, diesen Nachweis durch den mit Phenylhydrazin zu ergänzen. Man verfährt wie oben, bringt aber an die Unterseite 1 Tröpfchen Phenylhydrazinbase. In 12—24 Stunden bilden sich dann Nadeln der Additionsverbindung, die durch Behandeln mit Weingeist, in dem sie unlöslich sind, stärker hervortreten.)

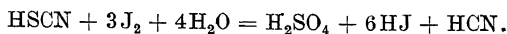
Vorkommen. Senföle sind aus Samen und vegetativen Organen der meisten Cruciferen sowie von Resedaceen, Capparidaceen und Tropäolaceen gewonnen bzw. darin nachgewiesen worden. Die Öle kommen zumeist in den Pflanzen nicht als solche fertig gebildet vor, sondern sie entstehen erst durch einen Gärungsprozeß, bei dem eigentümliche *Glucoside* durch ein in denselben Organen anwesendes Ferment, das Myrosin, jetzt besser *Myrosinase* genannt, in Traubenzucker, Senföl und andere Bestandteile gespalten werden. Bei der Darstellung der Senföle ist zu beachten, daß die Myrosinase von dem Glucosid getrennt in besonderen Zellen enthalten ist ([2] **3**, 184), gegenüber dem Glucosid also erst nach hinreichender Zerkleinerung des Materials in Wirkung treten kann, ferner, daß sie durch 75° heißes Wasser getötet und außerdem wie andere Fermente durch gewisse Substanzen, wie Formaldehyd, 1proz. Schwefelsäure, 0,1proz. Lösungen von Sublimat oder Silbernitrat, unwirksam gemacht wird.

Rhodanwasserstoff [SCN]H. Besteht in reinem Zustande aus einer weißen Krystallmasse, die sich oberhalb 0° schnell zersetzt. Er besitzt einen scharfen ätzenden Geruch und stark saure Eigenschaften. Seine verdünnten wäßrigen Lösungen sind haltbar. Seine Salze, die Rhodanide, bilden sich beim Zusammentreten von Cyaniden mit Schwefel. Durch Schwefelwasserstoff wird Rhodanwasserstoff unter Bildung von NH_3 und CS_2 gespalten, eine Umsetzung, die einen Fingerzeig für die Entstehung geringer Mengen von CS_2 in Pflanzen geben dürfte.

Zum *Nachweis* dient vor allem die blutrote Färbung, die sowohl die Salze wie die freie Rhodanwasserstoffsäure mit Eisen-3-salzen geben und die sich durch Äther ausschütteln läßt, ferner die smaragdgrüne Farbe mit Kupfersulfat.

Quantitative Bestimmung. a) Gravimetrisch ([7] **4**, 37). Sehr gute Ergebnisse liefert das Verfahren von GOUGOUIN. Man fällt als Kupfer-1-rhodanid, trocknet bei 120—130° im GOOCH-Tiegel und wägt. Meist aber oxydiert man in der Lösung mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Bromwasser oder durch H_2O_2 in Gegenwart von NH_3 und bestimmt die entstandene Schwefelsäure als $BaSO_4$ (auch in Gegenwart von Halogen- und Cyanverbindungen ausführbar). *b) Titrimetrisch* ([7] **1**, 239, 240). Nach VOLHARD versetzt man die Lösung mit einem Überschuß an n/10 Silberlösung, säuert mit HNO_3 an, fügt Eisenammoniakalaun hinzu und titriert mit n/10 Rhodankaliumlösung den Überschuß des Silbers zurück. Nach THIEL und RUPP verfährt man jodometrisch, indem man zunächst in bicarbonatalkalischer Lösung überschüssiges Jod, in n/10 Lösung zugesetzt, einwirken läßt. Nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur in einer Flasche mit lose sitzendem Glasstopfen (damit CO_2 entweichen kann) säuert man mit HCl an und titriert sofort mit Thiosulfat und Stärke den Jodüberschuß zurück. Die Zeitdauer dieser Bestimmung kann auf wenige Minuten abgekürzt werden dadurch, daß man (14a) die mit überschüssigem Jod versetzte Rhodanidlösung mit 5—10 cm³ einer n Ammonboratlösung (20 g krystallisierte Borsäure zu 170 cm³ 10proz. NH_3-Lösung auf 1 l verdünnt) alkalisiert. Nach 1—2 Minuten wird mit 10 cm³ 2n H_2SO_4 oder HCl

angesäuert und zurücktitriert. Der Gesamtvorgang bei dieser sehr guten Methode entspricht der Gleichung

$$HSCN + 3J_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HJ + HCN.$$

Außerdem gibt es noch eine größere Anzahl von maßanalytischen Methoden zur Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure in Spezialfällen ([1] **3**, 148), neben denen noch die *colorimetrische* unter Verwendung der Farbreaktion mit Ferrichlorid hervorgehoben sei.

Mikrochemisch kann man Rhodanwasserstoffsäure und Rhodanide mit Hilfe der Reaktion von DENIGÈS ähnlich wie CS_2 (s. d.) nachweisen. Einige Kubikzentimeter der fraglichen Flüssigkeit werden mit dem gleichen bis doppelten Volumen an Mercurisulfatlösung versetzt. Man schüttelt um, filtriert, wenn nötig, und erhitzt mindestens 1—5 Minuten zum schwachen Sieden. Bei Gegenwart eines Rhodanids bildet sich eine Trübung bzw. eine krystallinische Fällung, die unter dem Mikroskop meist strahlig gruppierte Prismen, bei starker Verdünnung auch rautenförmig gekreuzte Kryställchen ähnlich Streitäxten von Dithio-trimercurosulfat erkennen läßt. Noch 0,25 mg Rhodanwasserstoffsäure im Liter sind so nachweisbar.

Vorkommen. Kleine Mengen von Rhodanwasserstoff bzw. von ihren Salzen finden sich in manchen pflanzlichen Organen, z. B. in den Samen der Hülsenfrüchte ([1] **3**, 140). Die freie Säure, und zwar in nicht unerheblicher Menge, enthält der frisch ausgepreßte Saft der Zwiebel (Allium cepa); auch im Cruciferensamen ist sie vorgefunden worden ([2] **3**, 190).

Allylsenföl, Allylisothiocyanat, Isothiocyanallyl $C_4H_5NS = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N{=}C{=}S$. Als Senföl schlechthin bezeichnet, stellt es im wesentlichen das ätherische Öl des schwarzen Senfs, des Samens von Brassica nigra dar. In reinem Zustande ein farbloses, mit der Zeit gelblich werdendes Öl, von sehr stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt es heftig brennend und blasenziehend, die Dämpfe sind besonders für die Lunge außerordentlich schädlich. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, dagegen in organischen Flüssigkeiten in jedem Verhältnis klar mischbar. Kp. 150,7°, D_{15} = 1,020—1,025, n_D^{15} = 1,5298 ([1] **4**, 214ff.). Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter stürmischer Entwicklung von COS schwefelsaures Allylamin $(C_3H_5 \cdot NH_2)_2, H_2SO_4$, das über H_2SO_4 zu einer krystallinischen, hygroskopischen Masse erstarrt. Verdünnte Salzsäure bei hoher Temperatur verseift zum Allylaminchlorid $C_3H_5{-}NH_2, HCl$ (Krystalle aus absolutem Alkohol, F. 105—110°). Kochen mit starker Kalilauge führt zum freien Allylamin (Kp. 58°). Als ungesättigte Verbindung addiert Allylsenföl Brom unter Bildung eines öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Dibromids. Synthetisch wird Allylsenföl fabrikatorisch durch Umlagerung von Allylrhodanid (aus Allylbromid oder allylschwefelsaurem Salz und Rhodankalium) in der Wärme gewonnen.

Zur *Darstellung von natürlichem Senföl* ([5] **2**, 754ff.) werden gemahlene Samen von schwarzem Senf zunächst durch Pressen unter hydraulischem Druck möglichst von fettem Öl befreit, worauf man die zerkleinerten Preßkuchen mit lauwarmem Wasser anrührt und eine Zeitlang der Gärung überläßt. Nach deren Vollendung wird das gebildete Öl durch Wasserdämpfe abgetrieben. Die Ausbeute beträgt 0,5—1% des ursprünglichen Samens.

Nebenreaktionen, die die Bildung des Senföls durch die enzymatische Spaltung seines Glucosids Sinigrin (s. d.) begleiten, sind die Ursache für zwei im natürlichen Senföl nie ganz fehlende Substanzen, *Allylcyanid* $C_3H_5 \cdot CN$ (Cyanallyl) und *Schwefelkohlenstoff.* Durch längere Berührung mit Wasser oder dem metallischen Kupfer der Destillationsblase wird Senföl unter Abscheidung von

Schwefel in Allylcyanid verwandelt. Die Menge des auf diese Weise entstehenden Cyanallyls kann bei sorgloser Fabrikation so bedeutend werden, daß das ganze Öl leichter als Wasser wird, da $D_{17,5}$ für Allylcyanid = 0,835 ist. Ebenso bildet sich Schwefelkohlenstoff, wenn Senföl mit Wasser längere Zeit in Berührung steht. Er findet sich infolgedessen leicht auch im künstlichen Senföl. Weiter enthält frisch bereitetes, sowohl natürliches als auch synthetisches Senföl sogar erhebliche Mengen des *isomeren Rhodanallyls* $C_3H_5 \cdot SCN$, das sich im Laufe von 2 Monaten in Allylsenföl umlagert (3). Zur Darstellung reinen Senföls ist also abgelagertes Öl zu verwenden, das schon bei der ersten Destillation ohne großen Vor- und Nachlauf ca. 90% farbloses Senföl vom Kp. 150—151° liefert.

In dem synthetischen Allylsenföl ist übrigens noch als weitere isomere Verbindung das *Propenylsenföl* $CH_3—CH=CH—NCS$, wenn auch nur in geringer Menge, nachgewiesen worden. Der Nachweis wurde durch Isolierung von essigsaurem Silber aus den mit Natriumchromat und Schwefelsäure erhaltenen Oxydationsprodukten geführt ([5] **2**, 763). Essigsäure kann aber nur aus einem Propenyl-, nicht aber aus einem Allylradikal entstehen. Für das natürliche Senföl ist dieser Nachweis aber noch nicht erbracht.

Das *natürliche Senföl* ist eine dünnflüssige, farblose bis gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Das spezifische Gewicht schwankt aus den oben erörterten Gründen bei nicht mehrfach frisch destilliertem Öl zwischen 1,016 und 1,030. Entsprechend ist n_D^{20} = 1,52681—1,52804. Es siedet größtenteils zwischen 148 und 154° (760 mm). Am Licht färbt sich Senföl nach und nach rötlichbraun, während sich an den Gefäßwandungen ein schmutzig orangegelber Körper in Form einer dünnen Haut absetzt. Da es bisher kein Mittel gibt, das natürliche Senföl vom künstlichen zu unterscheiden, so ist das letztere als offizinelles Präparat in das Deutsche Arzneibuch aufgenommen worden.

Zum *Nachweis des Allylsenföls* ist von seinen Derivaten am geeignetsten der *Allylthioharnstoff* (*Thiosinamin*) $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, rhombische, bei 74° schmelzende Prismen. Außerdem seien erwähnt das *Phenylthiosemicarbazid* C_3H_5 $NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 118° und der *Allyl-thiocarbaminsäurebornylester* $C_{10}H_{18}O$ $CS \cdot NH \cdot C_3H_5$ F. 59—60° ([5] **1**, 687). Ferner gibt Allylsenföl in alkoholischer Lösung mit Phloroglucin und konzentrierter HCl bei gewöhnlicher Temperatur eine blaßrote Färbung, die beim Erwärmen stärker wird. Endlich verhindert es in einer Verdünnung von 1 : 50000 das Wachstum von Saccharomyces mycoderma ([1] **4**, 217).

Quantitative Bestimmung von Senföl ([5] **1**, 774; [14b]). Den Gehalt an Senföl kann man entweder dadurch ermitteln, daß man es als Thiosinamin zur Wägung bringt oder besser durch Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung, wobei ebenfalls intermediär Thiosinamin entsteht, das aber dann gleich unter Abscheidung von Schwefelsilber weiter zerlegt wird. Im letzteren Falle, der allein hier berücksichtigt sei, unterscheidet man wieder eine titrimetrische und eine gravimetrische Methode ([5] **1**, 776ff.).

a) Titrimetrisch. Etwa 5 g (genau gewogen) einer Lösung von 1 g Senföl in 49 g Spiritus werden in einem 100 cm³ fassenden Meßkolben mit 50 cm³ n/10 Silbernitratlösung und 10 cm³ Ammoniak (D = 0,960) versetzt. Den Kolben versieht man mit einem als Rückflußkühler dienenden, 1 m langen Steigrohr und erhitzt ihn 1 Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbade. Sodann kühlt man auf Zimmertemperatur ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert 50 cm³ des Filtrats werden nach Zusatz von 6 cm³. HNO_3 (D = 1,153) und etwas Ferriammoniumsulfatlösung mit n/10 Rhodanammoniumlösung titriert, bis eben bleibende Rotfärbung eintritt. Die in Reaktion getretene Menge der Silberlösung erhält man, indem man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanlösung verdoppelt und das Produkt von 50

subtrahiert. Es sei a die Menge der angewandten Senföllösung in Grammen, b die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silberlösung, so erhält man den Prozentgehalt an Allylsenföl zu $b \cdot 24{,}78/a$.

b) *Gravimetrisch.* Man verfährt zunächst genau wie bei der titrimetrischen Methode, nur braucht man natürlich keine eingestellte Silberlösung anzuwenden. Nachdem sich der Niederschlag von Schwefelsilber gut abgesetzt hat, sammelt man ihn durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem vorher nacheinander mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen, getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser gut aus, verdrängt die wäßrige Flüssigkeit mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Der so behandelte Niederschlag wird bei etwa 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es sei wieder a die Menge der angewandten Senföllösung in Grammen, b die gefundene Menge Schwefelsilber, dann ist der Prozentgehalt an Allylsenföl $b \cdot 39{,}995/a$.

Bestimmung des Senfölgehaltes in Samen ([4] S. 623). 5 g gepulverter Samen wird in einem Kolben von etwa 300 cm^3 mit 100 cm^3 Wasser von 20—25° übergossen und der verschlossene Kolben unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden lang stehengelassen. Darauf destilliert man unter sorgfältiger Kühlung (erst sehr langsam mit kleiner Flamme bis zum Sieden erhitzen, dann mit größerer weiter, zur Verhinderung des Schäumens). Die zuerst übergehenden 40—50 cm^3 werden in einem Meßkölbchen von 100 cm^3 Inhalt, das 10 cm^3 Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cm^3 n/10 Silbernitratlösung versetzt. Dem Kölbchen wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser bis zur Marke werden 50 cm^3 des klaren Filtrats nach Zusatz von 6 cm^3 HNO_3 und 5 cm^3 Ferriammoniumsulfatlösung mit n/10 Ammoniumrhodanidlösung titriert. Der so ermittelte Verbrauch an angewandter Silberlösung in Kubikzentimeter (s. oben) ergibt die Menge des vorhandenen Senföls in den 5 g Samenmaterial; denn 1 cm^3 Silberlösung entspricht 0,004956 g Allylsenföl.

Die Bestimmung kann auch so erfolgen, daß das zuvor durch Myrosinwirkung aus dem Samenmaterial in Freiheit gesetzte Senföl durch Kaliumpermanganatlösung oxydiert und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gewogen wird.

Vorkommen siehe unter Sinigrin S. 1087, 1093.

d-sek.-Butylsenföl, d-sek.-Butylisothiocyanat $C_5H_9NS = CH_3—CH_2—CH(CH_3)—N{=}C{=}S$. Bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Löffelkrautöles von Cochlearia officinalis und entsteht aus einem in der Pflanze enthaltenen Glucosid *Glucocochlearin* durch Myrosinasewirkung. Optisch aktive farblose Flüssigkeit vom chrakteristischen Geruch des Cochleariaöles. Kp. 159°. $D_{12} = 0{,}943$. $[\alpha]_D^{20} = +61$ bis 62°, in 5,416proz. Lösung in 94proz. Alkohol $= +66{,}2°$. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und H_2SO_4 in alkoholisch-wäßriger Lösung *d-sek.-Butylamin* $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—NH_2$ (farblose Flüssigkeit, Kp. 63°, $D = 0{,}7363$, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}44°$, Platinat $2C_4H_{12}NPtCl_6$, schöne gelbrote Prismen, F. 204—210°). Das Senföl wird künstlich erhalten durch Umsetzung des Amins in alkoholischer Lösung mit überschüssigem CS_2, Behandlung des Reaktionsprodukts mit einer wäßrigen $HgCl_2$-Lösung und Zersetzung der abgeschiedenen Quecksilberverbindung durch Destillation mit Wasserdampf ([1] 4, 160, 161). Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° bildet sich aus dem Senföl der optisch aktive bei 137° schmelzende *d-sek.-Butylthioharnstoff* ($[\alpha]_D = +33{,}97°$ in gesättigter wäßriger Lösung, $= +22{,}77$ in 3,568proz. Lösung

in 94proz. Alkohol). Mit Phenylhydrazin bildet sich ein *Thiosemicarbazid* vom F. 135° ($[\alpha]_D = +20°$ in Alkohol).

Zur *Darstellung* des Senföls aus Cochlearia officinalis ([5] 2, 749) wird das Kraut sorgfältig zerkleinert und mit Wasser angerührt über Nacht stehen gelassen. Wird trockenes Kraut verwendet, so muß man es mit einem Fünftel seines Gewichts an weißem gepulvertem Senfmehl und Wasser zu einem Brei anrühren, da beim Trocknen das im frischen Kraut enthaltene Ferment unwirksam wird. Dann destilliert man mit Wasserdampf. Die Ausbeute aus trockenem Kraut beträgt 0,175—0,305%. Auch aus den Samen kann nach Zusatz von weißem Senfmehl das gleiche Öl destilliert werden. Das Rohöl siedet zwischen 150 und 162° bis auf einen Rückstand von etwa 5% über. Es hat einen scharfen, senfölähnlichen, nicht unangenehmen Geruch. $D_{15} = 0{,}933$—$0{,}950$. $[\alpha]_D = +52$ bis $+56°$. Der Gehalt an reinem Butylsenföl schwankt zwischen 87 und 98% (Gehaltsbestimmung analog wie bei Allylsenföl, s. d.). Das Rohöl enthält vermutlich etwas d-Limonen und außerdem Raphanol.

Das im Handel befindliche sog. „künstliche Löffelkrautöl" ist *Isobutylsenföl* $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NCS$ und daher mit dem natürlichen nicht identisch. Es siedet bei 162°, und sein Thioharnstoff schmilzt bei 93,5°.

Vorkommen. d-sek.-Butylsenföl ist außerdem noch im Kraut von Cochlearia danica, Cardamine pratensis und Cardamine amara nachgewiesen worden ([5] 1, 688, 689).

Crotonylsenföl, Allylomethylisothiocyanat $C_5H_7NS = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}N{=}C{=}S$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch an Meerrettich und Allylsenföl erinnert. Kp. 174° (geringe Zersetzung). $D_{11} = 0{,}9933$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein bei 64° schmelzender, in feinen Nadeln krystallisierender Thioharnstoff ([5] 1, 689).

Vorkommen und Darstellung. Dieses Senföl ist gleichfalls in Form eines Glucosids, des *Gluconapins*, in den Rapssamen (Brassica napus) und im chinesischen Colzasamen von Brassica campestris chinoleifera enthalten. Es wird in Freiheit gesetzt, wenn man die Samen mit weißem Senfmehl einmaischt und der Wasserdampfdestillation unterwirft. Vorteilhafter ist es, die gepulverten Samen zunächst von der Hauptmenge des fetten Öles abzupressen, dann in heißes Wasser zu geben und nach dem Erkalten mit weißen Senfsamen zu versetzen. Das entstandene Senföl wird dann auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck abdestilliert und das teils auf dem Wasser schwimmende, teils darin gelöste Öl mit Äther aufgenommen. Ausbeute bis 0,8%. Mit den von HOFMANN und von CHARON dargestellten künstlichen Crotonylsenfölen ist das aus Rapssamen nicht identisch, sondern nur isomer ([5] 2, 767).

Verfütterung von senfölhaltigen Colzakuchen an Tiere hat zu Vergiftungsfällen geführt.

Ein *Crotonylsenföl* unbekannter Konstitution, dessen Thiocarbaminsäurebornylester bei 55—56° schmolz, fanden SCHIMMEL & Co. ([5] a. a. O.) in einem Senföl aus indischer Senfsaat von Brassica juncea, das sich unnormal verhielt. Es enthielt nur 40% Allylsenföl, dafür aber 50% einer bei 175—176° siedende Fraktion von der Zusammensetzung C_5H_7NS ($D_{15} = 0{,}9941$), deren Thioharnstoff bei 69—70° schmolz. Da das Gemisch dieser Verbindung mit dem Thioharnstoff des natürlichen Crotonylsenföls zwischen 45 und 50° schmolz, lag anscheinend normales Crotonylsenföl nicht vor.

Butylsulfid-crotonylsenföl, Butyl-crotonylsenföl-sulfid $C_9H_{15}NS_2 = C_4H_9{-}S{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}N{=}C{=}S$ (?). Als eine Verbindung dieser Konstitution sprechen HEIDUSCHKA und ZWERGAL (5a) neuerdings den scharfen Geschmackstoff des Rettichs (Raphanus sativus niger und R. s. alba) an. Das Wasser-

dampfdestillat von feingeschnittenen Rettichscheiben wurde mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade vertrieben. Bei der Rektifikation des Rohprodukts durch Vakuumdestillation wurde neben einer salbenartigen Substanz (vgl. S. 1082) ein hellgelbes Öl, Kp. 140—142° (20 mm) isoliert, das den scharfen Geruch und Geschmack des frischen Rettichs besitzt. Die Analysen deuten auf die Formel $C_9H_{15}NS_2$ oder auch $C_9H_{17}NS_2$. Die Entscheidung zwischen beiden steht noch aus und damit auch der vollgültige Beweis für die oben angenommene Konstitution des Rettichsenföls. Der Gesamtgehalt des frischen Rettichs an Senföl beträgt nur 0,01 bis 0,02%.

Cheirolin, Methylsulfon-n-propylisothiocyanat $C_5H_9O_2NS = CH_3—SO_2—CH_2—CH_2—CH_2—N=C=S$. Ein eigenartiges von den bisher besprochenen in der Zusammensetzung erheblich abweichendes Senföl ist in den Samen des Goldlacks enthalten. Es ist ausgezeichnet durch die Anwesenheit einer Sulfongruppe im Molekül, die hier zum ersten Male natürlich vorkommend aufgefunden wurde. Es liegt in den Samen ebenfalls an Zucker gebunden vor in Form des Glucosids *Glucocheirolin*, aus dem es wie die anderen Senföle durch Myrosinase in Freiheit gesetzt wird ([2] **3**, 190; [11] S. 175; [5] **2**, 773).

Das *Cheirolin* krystallisiert aus Äther in farb- und geruchlosen Prismen vom F. 47—48°. Seine Lösungen sind optisch inaktiv. $Kp._3$ ca. 200°. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck erfolgt Zersetzung. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In warmem Wasser löst es sich beträchtlich, auch bei gewöhnlicher Temperatur noch merklich. Sein Pulver wirkt stark reizend auf die Schleimhäute. In Alkohol ist es sehr leicht löslich.

Bei der Verseifung zerfällt Cheirolin quantitativ in CO_2, H_2S und *γ-Aminopropylmethylsulfon* $CH_3—SO_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ (F. 44°, Hydrochlorid F. 146°, Pikrat F. 190 bis 192°). Wird Cheirolin mit 1/2 Mol. HgO in warmem Wasser behandelt, so entsteht der

Di-(γ-methylsulfonpropyl-)thioharnstoff $(C_4H_9O_2S \cdot NH):CS$, F. ca. 125°,

bei der erneuten Behandlung mit HgO resultiert daraus der

Di-(γ-methylsulfonpropyl-)harnstoff $(C_4H_9O_2S \cdot NH):CO$, F. 172°

Mit alkoholischem Ammoniak bildet Cheirolin einen *Thioharnstoff* vom F. 116°, mit Anilin in Alkohol einen *Phenyl-thioharnstoff* vom F. 136°. Kaliumpermanganat oxydiert das Cheirolin in schwefelsaurer Lösung zur *Methylsulfonpropionsäure* $CH_3—SO_2—CH_2—CH_2—COOH$, F. 105°, rote rauchende Salpetersäure im Einschlußrohr verbrennt bis zu der gegen weitere Oxydation so sehr beständigen *Methylsulfonsäure* $CH_3—SO_3H$, die an ihrem aus Alkohol krystallisierenden Bariumsalz $(CH_3SO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ identifiziert werden kann. Die aus diesen Reaktionen gefolgerte Konstitution wurde auf dem Wege der Synthese bewiesen (W. SCHNEIDER).

Zur *Darstellung des Cheirolins*, das außer im Goldlacksamen (Cheirantus cheiri) auch im Samen von Erysimum arkansanum Nutt. sich findet, werden die zermahlenen Samen zuerst mit Äther von fettem Öl befreit und sodann nach Zusatz von 5proz. Sodalösung (zur Zersetzung des Glucocheirolins) mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl, das je Portion aus 1 kg Samen mit 600 cm^3 0,5proz. Schwefelsäure von 50—60° aufgenommen wird. Das dabei nicht mit gelöste fette Öl wird abgetrennt und darauf noch zweimal mit je 200 cm^3 des gleichen warmen Lösungsmittels ausgeschüttelt. Die vereinigten Schwefelsäureauszüge werden noch mindestens 40° warm zur Klärung durch ein doppeltes Filter gegossen und das Cheirolin in einem geräumigen Scheidetrichter mit einer reichlichen Menge krystallisierten Ammoniumsulfats ausgesalzen. Die ölige Emulsion wird mit 1 l Äther ausgezogen und die ätherische Lösung über geglühter Pottasche entwässert. Falls sich dabei schon ein Teil des Cheirolins in Krystallen auf dem Trockenmittel absetzt, bringt man diese durch gelindes Erwärmen des Äthers am Rückfluß-

kühler wieder in Lösung und filtriert warm von der Pottasche ab. Nach Abdunsten des Äthers verbleibt das Cheirolin zumeist als farbloses, die Wände des Kolbens nicht benetzendes Öl zurück, das nach völligem Erkalten oft spontan, wenn nicht, dann beim Animpfen zu einer strahlig krystallisierten, häufig von großen rechteckigen, briefkuvertähnlichen Tafeln durchsetzten Masse erstarrt. Zur Reinigung wird die Verbindung aus Äther oder bei größeren Quantitäten aus der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute aus Goldlacksamen 1,6—1,7%, aus Samen von Erysimum arkansanum 1,3%.

Erysolin, Methylsulfon-n-butylisothiocyanat $C_6H_{11}O_2NS = CH_3—SO_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—N=C=S$. Das nächst höhere Homologe des Cheirolins findet sich im Samen von Erysimum Perowskianum FISCH. et MEY. ([2] **3**, 193; [5] **2**, 772). Die Verbindung krystallisiert aus Äther in schönen, farblosen Prismen vom F. 59—60°, deren Pulver ebenfalls die Schleimhäute stark reizt. In warmem Wasser ist sie ebenso wie Cheirolin beträchtlich löslich. Bei der Verseifung entsteht das zugrunde liegende Amin, das *δ-Amino-butylmethylsulfon*, dessen Hydrochlorid bei 160° schmilzt. Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure führt wie beim Cheirolin zur Bildung von *Methylsulfonsäure*. Alkoholisches Ammoniak bildet einen *Thioharnstoff* vom F. 143—144°. Auch hier ist die Formel durch die Synthese bestätigt worden.

Die Darstellung des Erysolins erfolgt ganz analog der für das Cheirolin beschriebenen. Nur ist es zur Erhöhung der Ausbeute erforderlich, das entfettete Samenmehl mit Wasser angerührt vor der Ätherextraktion einige Stunden bei 35° stehenzulassen, um die enzymatische Bildung des Senföls aus seinem Glucosid abzuwarten. Cheirolin scheint sich in dem Samen von Erysimum Perowskianum nicht neben dem Erysolin vorzufinden.

Benzylsenföl, Benzylisothiocyanat $C_8H_7NS = C_6H_5—CH_2—N=C=S$. In Wasser unlösliche Flüssigkeit von scharfem Kressengeruch. Kp. 243°. $Kp._{17}$ 140—141°. $D_{15} = 1{,}1246$. Künstlich wird es gebildet bei der Destillation von *Benzylrhodanid*, ferner durch Behandlung des aus *Benzylamin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und CS_2 entstehenden Reaktionsprodukts mit alkoholischer $HgCl_2$-Lösung und darauffolgender Destillation ([1], **12**, 1059). Mit alkoholischem Ammoniak bildet es den bei 162° schmelzenden *Benzylthioharnstoff*, mit Phenylhydrazin das *Phenyl-benzylthiosemicarbazid* vom F. 158° ([5] **1**, 690).

Benzylsenföl entsteht bei der fermentativen Spaltung des in der Gartenkresse (Lepidium sativum) und in der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) enthaltenen Glucosids *Glucotropäolin* und bildet den scharfen Bestandteil des aus Kraut oder Samen dieser Kressen destillierten Öles ([5] **2**, 747, 907). Wird das Kressenkraut vor der Destillation nicht sorgfältig zerkleinert, so kann das in ihm enthaltene Ferment nicht zu dem in anderen Zellen abgelagerten Glucosid gelangen, sondern wird vorher durch die Hitze abgetötet und kann die Spaltung in Benzylsenföl und Zucker nicht herbeiführen. Durch die direkte Einwirkung des heißen Wassers auf das Glucosid bildet sich dann an Stelle des Senföls das von HOFMANN im Kressenkrautöl gefundene *Benzylcyanid* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$. Der Samen von Lepidium sativum liefert jedenfalls, wenn man ihn gemahlen mehrere Stunden mit Wasser stehen läßt und dann mit Wasserdampf destilliert, ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das zum Teil aus Benzylsenföl besteht. Das Kapuzinerkressenöl kann sowohl durch Ätherextraktion des durch Auspressen des zerkleinerten Krautes erhaltenen Saftes als auch des Destillationswassers gewonnen werden. Die Ausbeute an dem bräunlichen Öl beträgt 0,0325%. Es besteht fast ganz aus Benzylsenföl.

Vorkommen. Außer den genannten Kressenarten liefern auch Lepidium rurale (Kraut und Samen), L. campestre R. BR. (Samen) und L. latifo-

lium L. (frisches Kraut) bei der Destillation schwefelhaltige, in Wasser untersinkende Öle.

Phenyläthylsenföl, β-Phenäthylsenföl, β-Phenäthylisothiocyanat $C_9H_9NS = C_6H_5—CH_2—CH_2—N=C=S$. Rettichartig riechendes, dickflüssiges Öl. $Kp._{13}$ 141—142°. $D_{15} = 1{,}0997$ ([5] **1**, 690). Wird künstlich aus *β-Phenäthylamin* und CS_2 und Destillation des Umsetzungsprodukts mit einer wäßrigen $HgCl_2$-Lösung erhalten ([1] **12**, 1100). Der *Phenäthylthioharnstoff* aus dem Senföl und alkoholischem Ammoniak schmilzt bei 137° und liefert durch Entschwefelung mittels $AgNO_3$ und Barytwasser den *Phenäthylharnstoff* (F. 111—112°, lange feine Nadeln). Beim Erhitzen des Senföls mit konzentrierter HCl im zugeschmolzenen Rohr und Eindampfen der Lösung erhält man das Hydrochlorid des β-Phenäthylamins $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, HCl (Blättchen aus Alkohol F. 217°). Das freie Amin siedet bei 197—198°. Sein Pikrat schmilzt bei 168° und das aus dem Amin mit Oxalsäurediäthylester bereitete Diphenäthyloxamid bei 186° ([5] **2**, 771).

Vorkommen und Darstellung. Das β-Phenäthylsenföl ist im ätherischen Öl der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) und der perennierenden amerikanischen Winterkresse (Barbarea praecox) enthalten und bildet den Hauptbestandteil des Resedawurzelöls. Das Kraut der Brunnenkresse muß zur Gewinnung des Öles ebenfalls vor der Destillation sorgfältig zerkleinert werden, sonst erhält man an Stelle des Senföls in der Hauptsache *Phenylpropionsäurenitril* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. Frische Resedawurzeln geben bei der Destillation 0,014 bis 0,035 % Öl, das genau wie Phenäthylsenföl riecht. Höchstwahrscheinlich ist das gleiche Senföl auch im Reseda-Extraktöl enthalten und nimmt an der Erzeugung des Duftes der Resedapflanze teil (12). Schließlich erhält man auch durch Destillation der Schalen von Wasser- und Stoppelrüben von Brassica Rapa var. rapifera in sehr geringer Menge ein ätherisches Öl, das aus β-Phenäthylsenföl besteht. Außerdem ist Phenyläthylsenföl auch im Meerrettich (Cochlearia armoracia) enthalten (5a).

p-Oxybenzylsenföl, p-Oxybenzylisothiocyanat $C_8H_7ONS = HO—C_6H_4—CH_2—N=C=S$. Dieses Senföl, auch *Sinalbinsenföl* genannt, entsteht bei der Einwirkung von Myrosinase auf das im weißen Senf (Sinapis alba) vorkommende Glucosid *Sinalbin.* Es ist eine ölige Flüssigkeit von brennendem Geschmack, die auf der Haut Blasen zieht, jedoch viel langsamer als Allylsenföl. Es verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur spurenweise und kann infolgedessen aus den weißen Senfsamen nicht durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden. Mit Wasser angeriebener weißer Senf hat dementsprechend zwar einen scharfen Geschmack, ist aber fast geruchlos. Der stechende Senfölgeruch tritt erst beim Erhitzen auf, wobei allerdings auch Zersetzung eintritt. In der Kälte riecht dieses Senföl nur schwach anisartig. Von verdünnten Alkalien wird es gelöst. Diese Lösungen zeigen nach dem Erwärmen mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, während das Senföl selbst die Rhodanreaktion nicht gibt ([5] **1**, 690; **2**, 766).

An charakteristischen Derivaten sind (nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers) bisher die folgenden dargestellt: Der *Phenyl-p-oxybenzylthioharnstoff*, F. 170—171°. Bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf das Senföl in ätherischer Lösung und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nadeln. Löslich in Natronlauge, daraus durch Säuren unverändert fällbar. Durch Schütteln seiner Lösung in wäßrigem Alkohol mit HgO wird er entschwefelt zum *Phenyl-p-oxybenzylharnstoff*, F. 140—142°, farblose Nadeln aus Alkohol. Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung vereinigt sich das Sinalbinsenföl zum *Phenyl-p-oxybenzyl-thiosemicarbazid*, farblose Blättchen aus wäßrigem Alkohol, F. 124°, löslich in Natronlauge.

Zur *Darstellung* werden die weißen Senfsamen zermahlen, von fettem Öl durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff befreit und sodann mit Wasser zu einem Brei angerieben. Nach dem Abpressen wird sowohl die abgepreßte Flüssigkeit als auch der zerkleinerte Preßkuchen mit Äther ausgezogen. Beim Abdunsten hinterbleibt das Sinalbinsenföl. Die Verbindung ist noch recht wenig untersucht, insbesondere sind keine Derivate von ihr bekannt. Die Konstitution ist aus der Analyse ihres Glucosids und aus der Bildung von *p-Oxybenzylcyanid*, die man bei gewissen Spaltungsreaktionen des Sinalbins (s. d.) beobachten kann, erschlossen worden.

Das Sinalbinsenföl ist bisher nur im weißen Senf aufgefunden worden. Es ist bemerkenswert, daß schwarzer Senf dieses Senföl auch nicht in Spuren enthält, sondern nur Allylsenföl, wie umgekehrt der weiße Senf kein Allylsenföl bei der Destillation liefert.

Senföle unbekannter Konstitution. Außer dem in seiner Konstitution noch rätselhaften von SCHIMMEL & Co. ([12] vgl. S. 31) aufgefundenen isomeren Crotonylsenföl gibt es noch mehrere auf Glucoside zurückzuführende senfölartige Stoffe, über deren Natur noch nichts Sicheres bekanntgeworden ist. Solche Verbindungen liefern z. B. Iberis amara L., Sisymbrium officinale SCOP. und Matthiola annua R. BR. und andere ([5] **2**, 743). Aus Capsella bursa pastoris, für das die gleiche Vermutung bestand, konnte BLANKSMA ([5] **1**, 685) kein Senföl erhalten, dagegen einen flüchtigen schwefelhaltigen Stoff, der mit ammoniakalischem $AgNO_3$ einen schwarzen Niederschlag bildet. Die Samen von Eruca sativa LAM. geben ebenfalls nach der Behandlung mit Wasser und darauffolgender Destillation ein flüchtiges Öl, das Stickstoff und Schwefel enthält, durch Fermentwirkung gebildet wird und von den Senfölen der Rapsarten verschieden ist ([5] **2**, 753).

Der salbenartige Stoff aus Rettich (Raphanus) (vgl. S. 1079) ist vermutlich ein zweites Rettichsenföl von noch unbekannter, aber wahrscheinlich aromatischer Natur, denn es ähnelt auffallend in Geschmack und Geruch der braunen salbenartigen Substanz aus dem Meerrettich (5a). Diese lieferte bei der Mikrovakuumdestillation ein unter 15 mm bei 163—166° übergehendes, nach Senföl riechendes hellgelbes Öl von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NS$. Es handelt sich offenbar um ein *Phenylpropylsenföl* von noch nicht ermittelter Struktur. Es ist neben *Allylsenföl* und *Phenyläthylsenföl* als dritter Bestandteil des Meerrettichgeschmackstoffs anzusehen. Der Gesamtgehalt des Meerrettichs an Senfölen wurde zu etwa 0,1—0,2% ermittelt (5a).

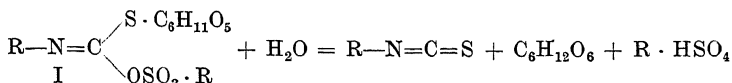
Von einer Anzahl von Brassica- und Raphanusarten hat C. GRIMME ([5] 2, S. 768) den Gehalt an flüchtigem Senföl nach der Vorschrift des D.A.B. V für die Feststellung des Gehalts der schwarzen Senfsamen an Senföl bestimmt. Er fand bei 22 Arten Werte zwischen 0,012 bis 0,259% im Samen. Die erhaltenen Zahlen geben aber nur den scheinbaren Gehalt an Allylsenföl an. Welche Art von Senföl in den einzelnen Samen vorliegt, bedarf erst noch der Feststellung.

Erwähnt sei schließlich noch, daß nach BLANKSMA Destillate von Lepidium campestre, Nasturtium amphybium und Draba verna L. auf die Entwicklung von Kahmhefe eine stark hemmende Wirkung ausüben, was ja, wie bei Allylsenföl erwähnt wurde, auch auf die Anwesenheit von Senföl schließen läßt.

C. Senfölglucoside.

Die Senföle sind in den Pflanzen, aus denen sie gewonnen werden können, in den meisten Fällen, wenn nicht immer, nicht als solche in freiem Zustande enthalten, sondern sie liegen an Zucker und Schwefelsäure gebunden in Form

eigentümlicher Glucoside vor, die man zusammenfassend als *Senfölglucoside* oder *Glucosinapide* bezeichnet. Die Pflanzen, welche Senfölglucoside führen, enthalten zugleich auch ein Enzym, die *Myrosinase* (früher meist Myrosin genannt), das jene unter Bildung von Senfölen, Traubenzucker und dem Bisulfat einer Base (R · OH) spaltet. Ihrer Konstitution nach hat man die Senfölglucoside allgemein als esterartige Abkömmlinge einer hypothetischen *Iminothiolkohlensäure* HN : C(SH) · OH aufzufassen und kann sie gemäß der allgemeinen Formel I, ihre enzymatische Spaltung entsprechend dem Schema:

$$\underset{\mathrm{I}}{R{-}N{=}C}\begin{matrix}\diagup S\cdot C_6H_{11}O_5\\ \diagdown OSO_3\cdot R\end{matrix} + H_2O = R{-}N{=}C{=}S + C_6H_{12}O_6 + R\cdot HSO_4$$

formulieren. Die an den Schwefelsäurerest gebundene Base ist zumeist *Kali*, im Falle des Glucosids des weißen Senfs ein höchst kompliziert gebautes Cholinderivat, das *Sinapin* (s. bei Sinalbin). Daß der Traubenzucker im Glucosidmolekül in direkter Bindung mit dem Senföl-Schwefel steht, ergibt sich zweifelsfrei aus der Tatsache, daß man bei der Zersetzung des bisher am besten untersuchten *Sinigrin* (s. d.) unter Umständen die Bildung eines schwefelhaltigen Traubenzuckers, der *1-Thioglucose* (Glucothiose) nachweisen kann.

Die den Glucosiden als salzartigen Verbindungen entsprechenden glucosidischen Säuren sind in freiem Zustande infolge ihrer großen Zersetzlichkeit nicht isolierbar. Charakteristisch für die Senfölglucoside ist außer ihrer fermentativen Spaltung durch Myrosinase vor allem ihr Verhalten gegen Silbernitrat bzw. lösliche Quecksilbersalze. Mit diesen Reagenzien setzen sie sich unter Abspaltung des Zuckers, an dessen Stelle das Schwermetall an den Senfölschwefel tritt, und häufig auch unter Austausch der am Schwefelsäurerest gebundenen Base gegen ein zweites Schwermetallatom zu schwerlöslichen, krystallisierbaren Verbindungen um, die als *Senfölsilbersulfate* bzw. als *Senfölquecksilbersulfate* bezeichnet werden und bei der Konstitutionsermittlung und dem Nachweis der Senfölglucoside eine wichtige Rolle gespielt haben.

Zur Erkennung der Anwesenheit eines Senfölglucosids in einem angereicherten pflanzlichen Glucosidextrakt sowie auch zur Durchführung enzymkinetischer Studien über die Spaltung von Senfölglucosiden ist vielfach die Verwendung einer hochwirksamen, gereinigten *Myrosinaselösung* erforderlich. Man bereitet sich eine solche am besten nach C. NEUBERG (9) in folgender Weise:

100 g weißer Senfsamen (Sinapis alba) werden in einer Kaffeemühle 2—3mal durchgemahlen und darauf mit 300 cm^3 Wasser versetzt, 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen und sodann zentrifugiert. Die meist trübe Lösung wird ohne Rücksicht auf Öltropfen mit dem gleichen Volumen 90proz. Weingeist gefällt, die ausgeschiedene flockige Masse zentrifugiert, direkt im Zentrifugenbecher mit 70 proz. Alkohol verrührt und gewaschen. Der nach erneutem Abschleudern verbleibende Rückstand wird in 100 cm^3 Wasser eingeweicht und nach zwölfstündiger Aufbewahrung bei Zimmertemperatur durch Filtrierpapier gegossen. So gewinnt man eine völlig klare Myrosinlösung. Sie enthält noch enzymatisch abspaltbare, gebundene Schwefelsäure, die auch beim Kochen mit HCl unter Zusatz von Bariumchlorid nachgewiesen werden kann.

Zu ihrer Entfernung läßt man die Fermentlösung unter Zugabe von 1 % ihres Flüssigkeitsvolumens an Toluol 3—4 Tage im Eisschrank stehen, dann ist alles Äthersulfat hydrolysiert. Eine mit Bariumacetat ausgefällte und klar filtrierte Probe liefert jetzt beim Kochen keine Spur von Bariumsulfat mehr. Diese so gereinigte Myrosinaselösung kann zur Hydrolyse von Senfölglucosiden benutzt werden. Das Fortschreiten der Glucosidspaltung wird indirekt festgestellt, indem man zunächst alles anorganische Sulfat mit Bariumacetat niederschlägt und im Filtrat die noch in organischer Bindung verbliebene Schwefelsäure nach Hydrolyse mit Salzsäure ermittelt.

Eine m/10 Sinigrinlösung wird durch ein gleiches Volumen der obigen Myrosinlösung in Gegenwart von Calciumcarbonat und Toluol bei 37—40° in

wenigen Minuten kräftig, innerhalb eines Tages vollständig gespalten, gemessen an der Schwefelsäureablösung.

Daß die *Zuckerkomponente* der Senfölglucoside durchweg *d-Glucose* ist, läßt sich, falls man die reinen Glucoside untersucht, leicht durch Isolierung des bei der Spaltung entstehenden Zuckers nach bekannten Methoden und durch seine Identifizierung durch Schmelzpunkt, optisches Drehungsvermögen und Osazondarstellung feststellen. Einen Weg, der auch auf die nicht krystallisierenden Glucosidextrakte anwendbar ist, hat H. TER MEULEN ([2] **3**, 187; [5] **2**, 743) gewiesen. Er zeigte, daß Zusatz von Traubenzucker, nicht aber der eines anderen Zuckers, die Enzymhydrolyse der Senfölglucoside verlangsamt, woraus zu schließen ist, daß Traubenzucker ein Spaltprodukt bei dem Zerfall dieser Glucoside darstellt. Der Verlauf der Hydrolyse durch Myrosinase wird dabei aus der Menge des gebildeten Senföls bestimmt, das mit Wasserdampf abdestilliert und mit $KMnO_4$ zur Ermittlung des Schwefels als $BaSO_4$ oxydiert wird (vgl. Bestimmung von Allylsenföl S. 1077).

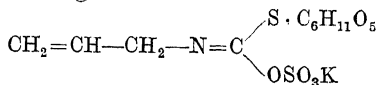
Die Senfölglucoside sind in den parenchymatischen Geweben diffus verteilt. Besonders reich kommen sie in der Rinde vor. Im Samen enthält der Embryo das Glucosid. Die Myrosinase findet sich vollkommen abgetrennt in besonderen Zellen (Eiweißschläuchen) ([2] **3**, 184). Ob es sich bei dem Enzym stets um das gleiche Ferment handelt, ist ungewiß. Doch hat man festgestellt, daß einerseits die Enzyme aus verschiedenen Cruciferen auf die Glucoside beliebiger anderer Spezies wirksam sind und auch sonst ein ähnliches Verhalten zeigen, daß andererseits das Myrosin auf keine anderen Glucoside als die der Senföle einwirkt, also spezifisch für diese ist.

Mikrochemischer Nachweis von Myrosinase. a) Im Senfsamen (HARTWICH u. VUILLEMIN [2], **3**, 185). Die Schnitte werden mit Äther und Chloroform ausgewaschen, darauf mit Essigsäure behandelt und dann mit MILLONschem Reagens in der Wärme versetzt. Die Eiweißschläuche (Idioblasten), die die Myrosinbehälter bilden, färben sich rot. Diese Reaktion gibt allerdings auch das Glucosid Sinalbin.

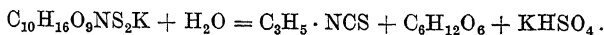
b) Im Rettich (PECHE [8], S. 324). Schnitte durch Rinde von weißem oder besser schwarzem Rettich werden in eine 10proz. Sinigrinlösung gelegt, in welcher man bis zur Sättigung $BaCl_2$, $SrCl_2$ oder $CaCl_2$ aufgelöst hat. Bei Anwesenheit von $BaCl_2$ erscheint der Inhalt einzelner, aber nicht aller Eiweißschläuche mit weißen Kügelchen von $BaSO_4$ bedeckt, bei $SrCl_2$ mit grobkörnigen Kugeln durchsetzt, bei $CaCl_2$ erscheinen nicht sofort Nadeln von Gips.

Sinigrin, Sinigrosid, Myronsaures Kalium $C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O$. Dieses Glucosid des schwarzen Senfs (Brassica nigra) ist das am längsten bekannte Senfölglucosid. Es ist in Wasser zu einer neutral reagierenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit sehr leicht löslich und krystallisiert aus der stark konzentrierten reinen Lösung in kurzen rhombischen Prismen. Aus 96proz. Alkohol, in dem es wenig löslich ist, kommt es in glänzend weißen, leicht zerreiblichen, derben Nadeln. F. 127—128°, $[\alpha]_D = -17{,}6°$ ([13] S. 2637). In Methylalkohol löst es sich beim Erwärmen etwas auf. Wenn man zu dieser Lösung absoluten Alkohol fügt und kocht, so scheidet es sich wasserfrei ab. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 179° (15). In Äther, Chloroform und Benzol ist das Glucosid unlöslich.

Nach den Untersuchungen von GADAMER (ältere Literatur s. [2] **3**, 186 und [11] S. 145) besitzt Sinigrin die Konstitutionsformel

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N{=}C\begin{matrix} \diagup S \cdot C_6H_{11}O_5 \\ \diagdown OSO_3K \end{matrix}$$

Mit dieser Struktur stehen die nachfolgenden Reaktionen des Glucosids in bestem Einklang.

Während Hefenenzym, Emulsin und Ptyalin das Sinigrin nicht angreifen, zerfällt es bei der Einwirkung von *Myrosinase* unter Hydrolyse in *Allylsenföl*, *Traubenzucker* und *Kaliumbisulfat* nach folgendem Schema:

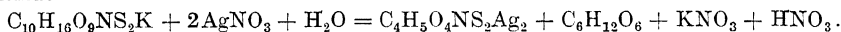
$$C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O = C_3H_5 \cdot NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4 .$$

Da das Allylisothiocyanat im Augenblick der Loslösung von Wasser sehr leicht angegriffen wird, so entstehen bei der Myrosinspaltung nebenbei stets freier Schwefel, Cyanallyl und CS_2. Die enzymatische Spaltung des Sinigrins ist abhängig von der angewandten Menge Myrosinase, jedoch nicht direkt proportional derselben, sondern kleinere Mengen des Enzyms vermögen relativ größere Quantitäten Sinigrin zu spalten. Die Hydrolyse verläuft in der Hauptsache in der ersten Stunde. Durch die saure Reaktion des sich bildenden Kaliumbisulfats wird noch vorhandenes Myrosin unwirksam gemacht, nach Abstumpfen der Säure kann aber das Enzym weitere Mengen des Glucosids spalten. Die zu Neutralisation des Monokaliumsulfats erforderliche Menge Natronlauge kann zu Anfang zugesetzt werden, wobei aber ein wesentlicher Überschuß an Alkali die Senfölbildung verhindert. Diese Regeln gelten aber nur für reines Sinigrin. Ein Zusatz von Lauge oder auch von Calciumcarbonat zur Neutralisation bei Senfpulver ist von nachteiligem Einfluß auf die Senfölausbeute.

Beim Kochen mit verdünnten *Säuren* wird das Sinigrin unter Bildung von Traubenzucker, H_2S, NH_3 und H_2SO_4, zersetzt. Kalilauge wirkt auf das trockene Glucosid heftig ein; es entsteht zunächst Senföl, dann auch Allylcyanid, neben NH_3, Zucker und H_2SO_4. Bei tagelangem Erhitzen mit Wasser auf 110—120° wird kein Senföl, sondern neben freiem Schwefel auch wieder Allylcyanid gebildet.

Die freie Myronsäure hat man sowohl aus dem Bariumsalz wie aus dem Bleisalz abzuscheiden versucht, man erhält sie dabei aber stets mit Zersetzungsprodukten (Zucker und H_2SO_4) verunreinigt.

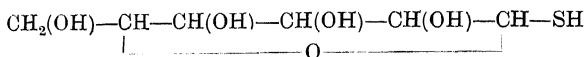
Mit *Chlorbarium* gibt die Lösung des Sinigrins keine Fällung von $BaSO_4$; erst wenn man längere Zeit kocht, erscheint eine solche, wobei ein vollständiger Zerfall des Moleküls eintritt. *Bariumhydroxyd* dagegen gibt sofort einen Niederschlag von $BaSO_4$. Auch durch verdünnte HCl wird erst bei anhaltendem Kochen Schwefelsäure abgespalten. Diese Tatsachen weisen auf eine *esterartige Bindung* der *Schwefelsäure* im Molekül des Senfölglucosids hin.

Höchst bemerkenswert ist das Verhalten des Sinigrins gegenüber *Silbernitrat*. Ein Überschuß dieses Reagens zu der wäßrigen Glucosidlösung zugesetzt ruft allmählich die Abscheidung einer voluminösen, weißen, krystallinischen Verbindung, des sog. *Senfölsilbersulfats* oder *sinigrinsauren Silbers* $C_3H_5N : C(SAg) \cdot OSO_3Ag + 2H_2O$ hervor. Dabei entstehen außerdem in der Lösung Traubenzucker, Kaliumnitrat und Salpetersäure nach dem Schema:

$$C_{10}H_{16}O_9NS_2K + 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3 .$$

In Ammoniak ist die Silberverbindung leicht löslich. Nach wenigen Augenblicken scheidet sie sich aber fast quantitativ in schönen, glänzenden, weißen, nadelförmigen Krystallen in Gestalt einer *Ammoniakverbindung* $C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + 2NH_3$ wieder ab. Daß hier keine vollständige Zerlegung des Senfölsilbersulfats eintritt, beweist, daß dieses keine einfache Doppelverbindung aus Senföl und Silbersulfat ist. Es ist auch nicht gelungen, die Verbindung direkt aus ihren Komponenten herzustellen. Trotzdem kann sie unter Bildung von Senföl zersetzt werden, wenn man sie mit wäßrigen Lösungen von Alkalichloriden oder von Bariumchlorid kocht.

Verwendet man auf 1 Molekül Sinigrin nur 1 Molekül $AgNO_3$, so wird nur Zucker abgespalten, an dessen Stelle Silber in das Molekül eintritt. Obwohl es nicht gelungen ist, die hier erwartete Silberverbindung $C_3H_5N : C(SAg) \cdot OSO_3K$ zu isolieren, weil sie zu leicht löslich ist, läßt sich aus dem sorgfältigem Studium der Reaktion mit Sicherheit auf ihre unter diesen Umständen erfolgende Bildung schließen. Der Umstand, daß also bei ungenügendem Zusatz von Silber zunächst Zucker abgespalten wird, während das Kalium erst in zweiter Linie ersetzt wird, begründet die Annahme, daß im Sinigrin der Zucker an Schwefel gebunden ist.

Der Beweis für diese in der GADAMERschen Sinigrinformel ausgedrückte Vermutung wurde durch die von W. SCHNEIDER und F. WREDE (14) gemachte Beobachtung erbracht, daß man durch Spaltung des Glucosids mittels Kaliummethylats in Methylalkohol zu einer Lösung gelangt, aus der sich mit ammoniakalischer Silberlösung die in Alkohol unlösliche Silberverbindung $C_6H_{11}O_5 \cdot SAg$ der *1-Thioglucose* (Glucothiose)

$$\underbrace{CH_2(OH)-CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_{O}-SH$$

abscheiden läßt.

Darstellung des Sinigrins. a) Nach GADAMER ([11] S. 145). Die grob gepulverten und entölten schwarzen Senfsamen werden mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht 85—90proz. Alkohols zweimal in einem Glaskolben ausgekocht und jedesmal scharf abgepreßt. Dadurch werden die harzigen Extraktivstoffe entfernt, während nur ein Teil Sinigrin mit in Lösung geht. Die getrockneten und wieder zerriebenen Preßkuchen werden alsdann 12 Stunden mit dem dreifachen Gewicht kalten, destillierten Wassers maceriert, die Flüssigkeit wird abgepreßt und der Rückstand nochmals 2 Stunden mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt. Die vereinigten, sauer reagierenden Auszüge werden alsdann unter Zusatz von einigen Gramm Bariumcarbonat bis zur neutralen Reaktion im Vakuum zum dünnen Sirup eingedampft. Dieser wäßrige Extrakt enthält das Sinigrin und die schleimigen Substanzen des Senfsamens. Von letzteren wird es durch zweimaliges Auskochen mit 85—90proz. Alkohol getrennt, wobei vorzugsweise das Glucosid in Lösung geht, während die schleimigen Stoffe als kautschukartige Masse zurückbleiben. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtriert und im Vakuum zu einem dünnen Sirup eingedampft. Je nachdem die harzigen Bestandteile beim ersten Auskochen mit Alkohol mehr oder weniger entfernt sind, kann dann verschieden verfahren werden. Entweder läßt man den Sirup in flachen Schalen stehen, wobei allmählich die gesamte Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, oder man kocht ihn mit 94proz. Alkohol aus, wobei das Sinigrin in Lösung geht und nach dem Erkalten fast rein auskrystallisiert, während ein alkoholunlösliches Harz zurückbleibt. Das letztere Verfahren ist namentlich dann zu empfehlen, wenn man möglichst schnell ein reines Präparat haben will. Die nach der ersten Methode erhaltene Krystallmasse wird abgesogen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, wobei Kaliumsulfat ungelöst zurückbleibt. Dabei erhält man jedoch ein stets schwach gelbbräunlich gefärbtes Präparat. Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle ist nicht zu empfehlen, um ein rein weißes Präparat zu erhalten, weil die Tierkohle zum Teil zersetzend auf das Glucosid wirkt und Verluste herbeiführt. Am besten ist es, das Sinigrin wiederholt aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, bis eine Probe auf Zusatz von $BaCl_2$ auch nach längerem Stehen keine H_2SO_4-Reaktion mehr gibt. Für die meisten Zwecke genügt ein schwach gefärbtes Präparat. Ausbeute 1,3% an reinem Glucosid.

b) *Nach* HÉRISSEY *und* BOIVIN ([6] 1). Man erhitzt schwarzes Senfmehl mit einem Gemisch von 1 Teil Wasser und 3 Teilen Aceton. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Aceton abgedampft und die zurückbleibende wäßrige Flüssigkeit von dem darin enthaltenen Öl getrennt. Die Saccharose wird durch frische Bäckerhefe vergoren, nach 2—3 Tagen die Flüssigkeit durch Erhitzen mit $CaCO_3$ auf dem Wasserbade neutralisiert, filtriert und bis zur Sirupkonsistenz konzentriert. Sodann kocht man den erhaltenen Extrakt 24 Stunden am Rückflußkühler mit Alkohol, filtriert und dampft ein. Der Rückstand wird in gleicher Weise 6- oder 7mal mit Alkohol behandelt. Das so bereitete krystallisierte Glucosid ist fast völlig rein. Ausbeute 11—12 g aus 1 kg Samenmehl. Sie kann durch geeignete Behandlung der alkoholischen Krystallisationsflüssigkeit noch erhöht werden.

Mikrochemischer Nachweis ([8] S. 187). Schnitte werden mit Äther extrahiert und schwach mit einer frischen Myrosinlösung (s. S. 1083) erwärmt. Das Sinigrin wird gespalten und Senföl entsteht. Man behandelt nun mit einer filtrierten, verdünnt alkoholischen Alkannalösung. Die Senföltröpfchen färben sich dann rot.

(PECHE[1] versuchte das Sinigrin durch Reduktionsreagenzien (alkoholisch-ammoniakalische Silbernitratlösung, Osmiumsäure und Soda-Kaliumpermanganat) nachzuweisen. Schnitte durch Rettich werden a) mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung erhitzt: Schwarzfärbung durch metallisches Silber, b) mit Wasser abgewaschene Schnitte werden in kalte 1 proz. Osmiumsäure eingelegt oder darin bis zum Aufwallen erhitzt: graubraun, c) die Schnitte werden — nicht länger als $^1/_2$ Minute — in Soda-Kaliumpermanganatlösung getaucht: hellgelbe Färbung. Daraus, daß es in allen drei Fällen dieselben Zellen sind, die reagieren, schließt PECHE, daß es sich um die Myrosinzellen handelt. Er findet sie in der Rettichrinde hauptsächlich in der Nähe der Gefäßbündel, sehr zahlreich in den Gefäßbündelscheiden, zerstreut im Rindenparenchym, immer umgeben von Glykosidzellen.

Zum mikrochemischen Nachweis des Allylsenföls eignen sich nach ROSENTHALER[2] folgende Reaktionen: 1. Mit 50 proz. Piperazinlösung entstehen farblose Stäbe und Prismen; 2. mit Bromwasser oder Bromkalium amorpher, gelber Niederschlag; 3. mit ammoniakalischer Silberlösung Bildung von schwarzem Silbersulfid.)

Vorkommen. Außer im schwarzen Senf kommt das Sinigrin auch in anderen Brassicaarten vor. In kleiner Menge z. B. in den Samen von Br. napus, Br. rapa und Sinapis juncea. Auch im Meerrettich (Cochlearia armoracia) ist es enthalten, wie schon das darin aufgefundene *Allylsenföl* (5a) vermuten läßt. Zwar ist das Glucosid hier nicht als solches isoliert worden, aber durch Abscheidung der Silberammoniakverbindung (s. oben) aus dem Glucosidextrakt und gleichzeitige Feststellung von Kalium in diesem ziemlich sicher nachgewiesen (GADAMER [11] S. 145). Ferner ist Sinigrin aus den Samen von Alliaria officinalis isoliert und durch das optische Drehungsvermögen identifiziert worden ([6] 2). Endlich findet es sich in der frischen Wurzel von Diplotaxis tenuifolia (10). Dagegen kommt es nicht vor in den weißen Senfsamen, die das Glucosid Sinalbin führen, das seinerseits in den schwarzen Senfsamen fehlt.

Glucocochlearin. Mit diesem Namen ist das noch nicht näher bekannte Glucosid des *d-sek.-Butylsenföls* bezeichnet worden. Seine Gegenwart ist in Cochlearia officinalis und Cardamine amara ziemlich sicher erwiesen. Die frischen Pflanzen entwickeln Senföl erst beim Zerreiben ihrer Blätter. Ferner nehmen die nach Möglichkeit gereinigten und von Fremdkörpern befreiten Extrakte auf Zusatz des wäßrigen Auszuges von weißem Senf einen kräftigen, schön aromatischen Senfölgeruch an. Als Zuckerkomponente des Glucosids ist von H. TER MEULEN d-Glucose festgestellt worden ([2] **3**, 187; [5] **2**, 743).

Gluconapin. Die Existenz dieses Glucosids des *Crotonylsenföls* ist ebenfalls nur indirekt wahrscheinlich gemacht worden. SJOLLEMA hat gezeigt, daß durch Pressen entölte Samen von Brassica napus in heißes Wasser getan und mit gemahlenen weißen Senf versetzt Senföl entwickeln. Die Zuckerkomponente muß auch hier wieder Traubenzucker sein (Literatur s. oben).

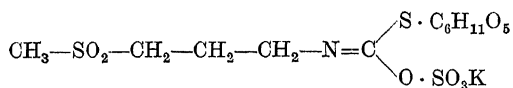
Glucocheirolin $C_{11}H_{20}O_{11}NS_3K + H_2O$ ([11] S. 142). Das Glucosid des *Cheirolins* entspricht in seiner Zusammensetzung völlig dem Sinigrin. Es kry-

[1] PECHE, K.: Mikrochemischer Nachweis des Myrosins. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**, 458 (1913).

[2] ROSENTHALER, L.: Mikrochemische Charakterisierung ätherischer Öle. Pharm. acta Helv. **1**, 117 (1926).

stallisiert aus Alkohol in farblosen Nädelchen, ist in Wasser spielend leicht löslich und gänzlich geschmacklos. F. 158—160°. $[\alpha]_D^{27} = -21{,}09$ bis $-21{,}56°$. Durch Silbernitrat wird es analog wie Sinigrin in Traubenzucker und eine Silberverbindung, das *Cheirolinsilbersulfat* $(C_4H_9O_2S) \cdot N : C(SAg) \cdot OSO_3Ag + H_2O$ (*cheirolinsaures Silber*) gespalten. Diese Verbindung bildet ein mikrokrystallinisches Pulver, das bei 154° unter Zersetzung schmilzt und sich in Ammoniak leicht auflöst, allerdings ohne sich wie das sinigrinsaure Silber daraus als Silberammoniakverbindung wieder auszuscheiden. Beim Kochen mit wäßrigen Chloridlösungen bildet es glatt Cheirolin.

Myrosinase aus weißem Senf spaltet das Glucocheirolin fast quantitativ in *Cheirolin, d-Glucose* und *Kaliumbisulfat*. Nach allem ist auch die Konstitution dieses Glucosids vollkommen analog der des Sinigrins zu formulieren:

$$CH_3{-}SO_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}N{=}C\begin{matrix} \diagup S \cdot C_6H_{11}O_5 \\ \diagdown O \cdot SO_3K \end{matrix}$$

Darstellung (13). Gut zerkleinerter, durch Ätherextraktion von fettem Öl völlig befreiter und darauf im Dampfschrank scharf getrockneter Goldlacksamen (Cheiranthus cheiri) wird nochmals fein zerrieben und sodann mit absolutem, über Natrium destilliertem Alkohol im SOXHLETschen Apparat heiß extrahiert, bis der im Kolben siedende Alkohol eben eine Trübung zeigt. Darauf wird das Extrahieren mit neuen Mengen Alkohol wiederholt, bis der Samen völlig erschöpft ist. Die Extrakte scheiden dann beim Erkalten das rohe Glucosid als hygroskopisches Pulver ab. Zur Reinigung wird es in etwa der 50fachen Menge Wasser gelöst und während 15 Minuten mit etwas mehr als der dem Glucosid entsprechenden Menge Bleioxyd geschüttelt. Das Filtrat wird sodann mit Bleiessiglösung versetzt, bis eine Probe auf weiteren Zusatz keine sofortige Trübung mehr gibt. Nun wird rasch von der Bleifällung abgesaugt, das in Lösung befindliche Blei sofort durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung im Vakuum vom H_2S befreit. Jetzt wird mit Kalilauge vorsichtig genau neutralisiert und im Vakuum auf den zehnten Teil des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens eingeengt. Die so konzentrierte Glucosidlösung wird in viel absoluten Alkohol langsam und unter kräftigem Umschütteln eingetropft, wobei sich das Glucosid in gelblichen amorphen Flocken abscheidet. Das trocken zerriebene Pulver wird nun in viel siedenden 90proz. Alkohol eingetragen und die trübe Lösung 2 Stunden lang am Rückflußkühler bis zur Klärung gekocht. Jetzt wird von am Boden angesammeltem Harz abfiltriert und langsam auf Zimmertemperatur erkalten lassen. Das Glucocheirolin scheidet sich zunächst als ölige Emulsion ab, die nach einiger Zeit krystallisiert. Die gelblichen Krystalle werden nochmals unter Verwendung von etwas Tierkohle aus 90proz. Alkohol gereinigt und so völlig farblos erhalten.

Glucotropäolin $C_{14}H_{18}O_9NS_2K + xH_2O$. Als Muttersubstanz des *Benzylsenföls* wird in den verschiedenen Teilen von Tropaeolum majus und Lepidium sativum ein Glucosid dieser Zusammensetzung angenommen ([2] **3**, 188; [11] S. 240). Zwar ist es bis jetzt noch nicht gelungen, es in Substanz zu isolieren, seine Kenntnis ist aber von GADAMER mit Hilfe einer gereinigten und konzentrierten Lösung gewonnen worden. Der Glucosidextrakt wurde in ähnlicher Weise wie die Extrakte, aus denen sich Sinigrin und Sinalbin krystallisiert erhalten lassen, aus den reifen Samen von Tropaeolum majus bereitet. Das Glucotropäolin scheint sehr schwer zu krystallisieren.

Die wäßrige Lösung des Samenextraktes gibt mit Silbernitrat ebenso wie eine Sinigrinlösung einen weißen Niederschlag, der, in Ammoniak gelöst, nach

kurzer Zeit sich in glänzenden, farblosen Krystallen als eine Ammoniakverbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C(SAg) \cdot OSO_3Ag + 2NH_3$ ausscheidet. Das darin enthaltene *tropäolinsaure Silber* (*Benzylsenfölsilbersulfat*) besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Senfölsilbersulfat aus Sinigrin. Durch HCl wird daraus unter Abscheidung von Chlorsilber und Schwefel Benzylcyanid gebildet.

Da ferner der gereinigte Glucosidextrakt einerseits mit Myrosinase Benzylsenföl entwickelt, andererseits durch Zusatz von überschüssiger Weinsäure und Alkohol *Kalium* in reichlichen Mengen als Bitartrat abscheidet, kann das Glucosid, als dessen Zuckerkomponente wieder Traubenzucker (TER MEULEN) erkannt wurde, als ein konstitutives Analogon des Sinigrins aufgefaßt werden.

Gluconasturtiin $C_{15}H_{20}O_9NS_2K + xH_2O$ ([11] S. 141 u. 242). Auch das *Phenyläthylsenföl* wird allem Anschein nach durch enzymatische Spaltung eines dem Sinigrin entsprechenden Glucosids in Freiheit gesetzt, wenn dieses auch ebensowenig wie manche früher erwähnten Senfölglucoside bisher krystallisiert erhalten werden konnte. Die Existenz des Gluconasturtiins wurde wieder auf Grund der Reaktionen eines aus Nasturtium officinale gewonnenen gereinigten Glucosidextrakts durch GADAMER erschlossen. Durch Fällung mit Silbernitrat wurde ein Produkt erhalten, das zur Reinigung in Ammoniak aufgelöst und in Gegenwart von Ammoniumnitrat durch HNO_3 als rein weißer Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(SAg) \cdot OSO_3Ag + 2H_2O$ wieder abgeschieden werden konnte. Das *nasturtiinsaure Silber* (*Phenäthylsenfölsilbersulfat*) liefert mit Ammoniak eine leicht veränderliche Ammoniakverbindung.

Das Gluconasturtiin wird außer in Nasturtium officinale auch in Barbaraea praecox, Reseda odorata und Brassica rapa rapifera angenommen ([2] **3**, 188).

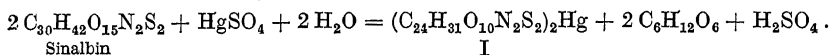
Sinalbin $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$ ([11] S. 151). Dem Sinigrin des schwarzen Senfs entspricht im weißen Senf (Sinapis alba) das wesentlich komplizierter zusammengesetzte Sinalbin. Dieses Glucosid krystallisiert beim Eingießen seiner wäßrigen Lösung in heißen Alkohol und Erkalten der Mischung in schwach gelblichen, krystallwasserhaltigen Nadeln, die lufttrocken die obige Zusammensetzung besitzen und bei 83—84° schmelzen. Es ist nicht gerade leicht löslich in kaltem Wasser, leicht hingegen in kochendem, schwer in Alkohol und unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Das Krystallwasser entweicht bei 100° leicht, dabei erleidet die Substanz aber schon eine geringe Veränderung, indem sie sich gelber färbt und mit Chlorbarium eine schwache Schwefelsäurereaktion liefert, während reines Sinalbin sich gegen $BaCl_2$ ebenso wie das Sinigrin bei gewöhnlicher Temperatur indifferent verhält. Über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt verliert die Verbindung in wenigen Tagen zunächst 4 Moleküle ihres Krystallwassers, das letzte Molekül desselben aber, wie GADAMER ([11] S. 151) gezeigt hat, erst im Verlauf von 8 Wochen. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Glucosids liegt bei 138,5—140°. Das optische Drehungsvermögen des Sinalbins wurde zu $[\alpha]_D = -8° 23'$ bestimmt. Die geringste Spur eines Alkalis färbt die Verbindung intensiv gelb, Salpetersäure ruft eine vorübergehende Rotfärbung hervor.

Durch *Myrosinase* wird das Sinalbin in *p-Oxybenzylsenföl* (*Sinalbinsenföl*), saures schwefelsaures *Sinapin* und *Traubenzucker* gespalten:

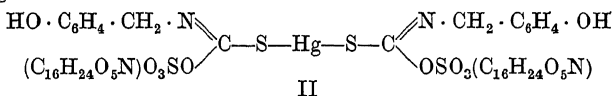
$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2} + H_2O = \underset{\text{Sinalbinsenföl}}{C_7H_7O \cdot NCS} + \underset{\text{Sinapinbisulfat}}{C_{16}H_{24}O_5N \cdot HSO_4} + \underset{\text{d-Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Durch *Silbernitrat* wird in einer Sinalbinlösung nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag erzeugt, worauf die Flüssigkeit stark sauer reagiert (Freiwerden von HNO_3). Der Niederschlag ist ein Gemenge von Silberverbindungen des Sinalbinsenföls und des Sinapins. Wird er mit H_2S zerlegt, so entsteht ein Gemisch von Schwefel und Ag_2S, während das Filtrat

neben Sinapinbisulfat das *Nitril* der *p-Oxyphenylessigsäure* enthält. Eine lösliche Silberverbindung, wie sie aus Sinigrin mit nur einem Molekül Silbernitrat entsteht, konnte nicht erhalten werden. Dagegen erhält man eine entsprechend zusammengesetzte, allerdings unlösliche *Quecksilberverbindung* aus dem Sinalbin, wenn man dessen Lösung mit einer Lösung von neutralem $HgSO_4$ in verdünnter Schwefelsäure versetzt. Allmählich bildet sich ein gelblicher, feinkrystallinischer Niederschlag, den man, sobald er sich nicht mehr vermehrt, absaugt, auswäscht und sodann mit viel kochendem Wasser behandelt. Man filtriert heiß von Ungelöstem ab und läßt erkalten. Es scheiden sich schwach gelbliche Nadeln von der Zusammensetzung I ab, die getrocknet einen schönen Glanz haben und bei 155—157° unter Zersetzung, aber ohne Schwärzung, schmelzen. Die Substanz ist eine Mercuriverbindung und entsteht aus dem Sinalbin unter Austausch des Traubenzuckerradikals gegen Quecksilber und Freiwerden von H_2SO_4 nach der Gleichung:

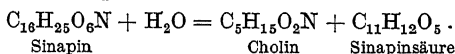
$$\underset{\text{Sinalbin}}{2\,C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2} + HgSO_4 + 2\,H_2O = \underset{\text{I}}{(C_{24}H_{31}O_{10}N_2S_2)_2Hg} + 2\,C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4\,.$$

Durch H_2S wird die Quecksilberverbindung zerlegt, ohne daß sich im Filtrat vom Ag_2S mit Chlorbarium Schwefelsäure ohne weiteres nachweisen läßt. Ein Niederschlag von $BaSO_4$ bildet sich vielmehr auch hier erst beim längeren Kochen. Entsprechend scheidet Natronlauge zwar HgO ab, bildet aber kein HgS. Aus diesen Reaktionen ist zu schließen, daß in der Quecksilberverbindung das p-Oxybenzylsenföl ebensowenig wie das Allylsenföl im sinigrinsauren Silber als solches enthalten ist und daß auch hier die Schwefelsäure in ätherartiger Bindung vorliegt. Man hat also Grund hier eine zweibasische Säure anzunehmen, deren Mercaptanwasserstoff durch Quecksilber und deren Schwefelsäurewasserstoff durch das Radikal des Sinapins ersetzt ist, wonach sich die Konstitution II für die Quecksilberverbindung ergibt.

$$\begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\!\!\searrow & & \swarrow\!\! N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH \\ & C{-}S{-}Hg{-}S{-}C & \\ (C_{16}H_{24}O_5N)O_3SO\!\!\nearrow & & \nwarrow\!\! OSO_3(C_{16}H_{24}O_5N) \end{matrix}$$

II

Das *Sinapin* $C_{16}H_{25}O_6N$ ([1] **10**, 509), dessen Bisulfat bei der Spaltung des Sinalbins neben dem Sinalbinsenföl als zweite stickstoffhaltige Komponente entsteht, ist eine intensiv gelbgefärbte quartäre Ammoniumbase, die sich allerdings nur in Form ihrer Salze isolieren läßt. Von diesen ist besonders wichtig das *Rhodanid* (*Sulfocyansinapin*). Es wird direkt erhalten, wenn man den entölten weißen Senfsamen erst mit kaltem, dann mit heißem 85proz. Alkohol auszieht und die Lösung stark eindampft. Durch das Eindampfen tritt Zersetzung des gelösten Sinalbins ein und aus dem zunächst entstandenen Sinalbinsenföl wird Rhodanwasserstoffsäure gebildet, die sich mit dem Sinapinbisulfat zum Rhodanid umsetzt. Das *Sinapinrhodanid* $C_{16}H_{24}O_5N\cdot SCN + H_2O$ krystallisiert aus Wasser in feinen oder bei langsamer Abscheidung in ansehnlichen derben Nadeln, die lufttrocken bei 178°, nach Entwässerung im Dampfschrank bei 179° schmelzen. In Form dieses Salzes läßt sich das Sinapin zum Zweck weiterer Untersuchung vorteilhaft aus dem schwarzen Senfsamen, der reichliche Mengen der Base als Bisulfat enthält, darstellen. Es ist hier fertig gebildet vorhanden und nicht als Spaltprodukt eines Glucosids zu betrachten. Zur Darstellung des Sinapinrhodanids aus dem schwarzen Senf wird der alkoholische Extrakt zum Sirup eingedampft und durch Benzin vom Fett befreit, worauf durch Wasserzusatz harzige Substanzen abgeschieden werden. Nach Filtration wird erneut zum dünnen Sirup eingedampft, Rhodankalium in reichlichem Überschuß zugegeben und die Flüssigkeit mehrere Wochen sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rohe Sulfocyansinapin wird abgesaugt und mehrmals abwechselnd aus kochendem Wasser unter Verwendung von Tierkohle und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Rhodanid gewinnt man am bequemsten das *saure schwefelsaure Sinapin* $C_{16}H_{24}O_5N\cdot HSO_4 + 2\,H_2O$, indem man zu einer heißen, konzentrierten Lösung des ersteren in Alkohol von 90% überschüssige konzentrierte H_2SO_4 zufügt und erkalten läßt. Das Bisulfat kommt in rectangulären Blättchen, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Äther lösen. Aus der wäßrigen Lösung

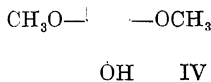
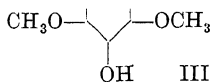
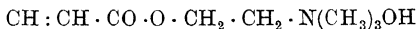
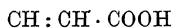
wird das Salz durch konzentrierte H_2SO_4 unverändert und fast vollständig wieder abgeschieden. F. (wasserhaltig) 126,5—127,5°. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und schmilzt dann wasserfrei bei 186—187°. Es dient vor allem als bequemes Ausgangsmaterial zur Bereitung anderer Sinapinsalze. Zu diesem Zweck wird das Bisulfat in Wasser gelöst und so lange tropfenweise mit Barytwasser aus einer Bürette versetzt, bis eine eben bestehenbleibende gelbe Färbung die Bildung der ersten Spur freier Sinapinbase anzeigt; alsdann wird die Säure, deren Salz man darstellen will, hinzugegeben und dann nochmals soviel Barytwasser, als zum Hervorrufen der Gelbfärbung erforderlich war. Man filtriert schließlich vom Bariumsulfatniederschlag ab und erhält so Lösungen der betreffenden Salze. *Neutrales Sinapinsulfat* $(C_{16}H_{24}O_5N)_2SO_4 + 5H_2O$. Durch Versetzen der Lösung des sauren Sulfats mit Barytwasser bis zur Gelbfärbung und Eindunsten über H_2SO_4. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert bildet glänzende Blättchen. Verliert sein Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 193°. Ziemlich zersetzlich. *Sinapinjodid* $C_{16}H_{24}O_5N \cdot J + 3H_2O$. In kaltem Wasser schwer löslich, in heißem leichter. Gibt sein Krystallwasser über H_2SO_4 leicht ab. F. (wasserfrei) 178—179°.

Unter dem Einflusse von Alkalien (auch von Barytwasser) zerfällt das *Sinapin* in *Cholin* und *Sinapinsäure*:

$$\underset{\text{Sinapin}}{C_{16}H_{25}O_6N} + H_2O = \underset{\text{Cholin}}{C_5H_{15}O_2N} + \underset{\text{Sinapinsäure}}{C_{11}H_{12}O_5}.$$

Diese Spaltung tritt so leicht ein, daß es überhaupt nicht möglich ist, die Sinapinbase aus ihren Salzen durch Alkali frei darzustellen. Zum Nachweis des *Cholins* ([1] 4, 277) verfährt man folgendermaßen: Eine wäßrige Lösung von Sinapinrhodanid wird mit Barytwasser so lange erhitzt, bis sich alle Sinapinsäure als Barytsalz abgeschieden hat. Die filtrierte Lösung wird nun zur Entfernung des Rhodanwasserstoffs mit Ferrosulfat und Kupfersulfat versetzt und von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert. Durch einen Überschuß von Baryt werden sodann die Schwefelsäure sowie Kupfer und Eisen beseitigt, so daß nur noch Baryt und Cholin in der Lösung verbleiben. Der Baryt wird durch Einleiten von CO_2 niedergeschlagen, und die filtrierte Lösung hinterläßt dann beim Eindampfen das zerfließliche Cholincarbonat. Durch Behandlung mit verdünnter HCl erhält man eine Lösung von *Cholinchlorid*, die zur Bereitung des *Platinats* bzw. des *Aurats* dient. Die Analyse dieser beiden Doppelsalze ermöglicht die Erkennung des Cholins.

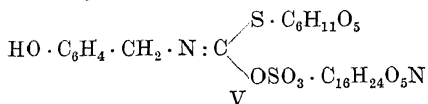
Die *Sinapinsäure* ([1] 10, 508) isoliert man, indem man die Sinapinrhodanidlösung mit Kalilauge kocht und sodann mit HCl ansäuert. Der erhaltene Niederschlag wird aus 60proz. Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche, mattglänzende Nadeln oder auch Plättchen. F. 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol. Nach der durch Synthese ([2] S. 189) bestätigten Konstitutionsermittlung ist die *Sinapinsäure* als eine *4-Oxy-3, 5-dimethoxy-zimtsäure III* aufzufassen. Für das *Sinapin* ergibt sich somit die Formulierung IV eines *Sinapinsäure-cholinesters*.

CH : CH · COOH — CH₃O— —OCH₃ — OH — III

CH : CH · CO · O · CH₂ · CH₂ · N(CH₃)₃OH — CH₃O— —OCH₃ — OH — IV

Im *Sinalbin* muß das Sinapinbisulfat mit p-Oxybenzylsenföl und Traubenzucker vereinigt gedacht werden, wofür GADAMER das Konstitutionsbild V

gegeben hat, das die Verwandtschaft dieses komplizierten Senfölglucosids mit dem einfacher gebauten Sinigrin deutlich erkennen läßt.

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C \begin{cases} S \cdot C_6H_{11}O_5 \\ OSO_3 \cdot C_{16}H_{24}O_5N \end{cases}$$

V

Darstellung des Sinalbins ([11] S. 151). Die gemahlenen, mittels Benzin von dem Fett befreiten weißen Senfsamen werden mit absolutem Alkohol extrahiert, bis die abfließende Lösung nur noch gelb erscheint, alsdann mit dem doppelten Gewicht 85—90 proz. Alkohol mehrmals ausgekocht und jedesmal scharf abgepreßt. Die Tinkturen werden auf etwa die Hälfte eingedampft und filtriert, wonach sich beim Erkalten voluminöse, aus gelblichweißen Nadeln bestehende Flocken ausscheiden. Diese werden in heißem Wasser gelöst, die Lösung durch Kochen mit Tierkohle geklärt und entfärbt. Man filtriert darauf heiß in heißen Alkohol hinein und läßt erkalten. Das Sinalbin scheidet sich in ansehnlichen, nur noch schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystallen aus. Aus den Mutterlaugen können durch weiteres Einengen noch geringe Mengen Sinalbin gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt bei vollständiger Erschöpfung des Samenmehls $2^1/_2$ %.

Vorkommen. Das Sinalbin ist bisher allein im weißen Senf (Sinapis alba) beobachtet worden.

Literatur.

(*1*) BEILSTEIN: Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl. Berlin: Julius Springer Bd. 1 1918; Bd. 3 1921; Bd. 4 1922; Bd. 10 1927; Bd. 12 1929.

(*2*) CZAPEK, F.: Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl. Jena: G. Fischer, Bd. 2 1920; Bd. 3 1921.

(*3*) DELAGE, J. C.: Eigenschaften und Konstitution des Senföles. Chem. Zentralblatt **2**, 2091 (1924). — (*4*) *Deutsches Arzneibuch*, 6. Ausg. Berlin: R. v. Decker 1926.

(*4a*) FEIGL, F., u. K. WEISSELBERG: Beiträge zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff. Ztschr. f. anal. Ch. **83**, 93 (1931).

(*5*) GILDEMEISTER, E., u. F. HOFFMANN: Die ätherischen Öle. Leipzig: L. Staakmann, Bd. 1, 3. Aufl. 1928; Bd. 2, 3. Aufl. 1929.

(*5a*) HEIDUSCHKA, A., u. A. ZWERGAL: Beiträge zur Kenntnis der Geschmackstoffe von Meerrettich und Rettich. Journ. f. prakt. Ch. **132**, 201 (1931). — (*6*) HÉRISSEY, H., u. R. BOIVIN: I. Die Darstellung des Sinigrosids (myronsaures Kalium, Sinigrin). II. Die chemische Natur des schwefelhaltigen Glucosids von Alliaria officinalis. Chem. Zentralblatt **1928 I**, 358. — (*7*) HOUBEN, J. (HOUBEN u. WEYL): Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl. Leipzig: G. Thieme, Bd. 1 1921; Bd. 3 1923; Bd. 4 1924.

(*7a*) KOOLHAAS, D. R.: Das Vorkommen von Methylmercaptan in den Blättern der Lasianthusarten. Biochem. Ztschr. **230**, 446 (1931).

(*7b*) MALOWAN, S. L.: Über schwefelhaltige ätherische Öle und deren Untersuchung. Parfümeur (Beilage zur Seifensieder-Ztg.) **4**, 21 (1930); Die Farbreaktionen des Molybdäns. Ztschr. f. anal. Ch. **79**, 201 (1929); Über den Nachweis von Schwefelkohlenstoff. Ebenda **84**, 406 (1931). — (*8*) MOLISCH, H.: Mikrochemie der Pflanze, 3. Aufl. Jena: G. Fischer 1923.

(*8a*) NAKAMURA, N.: Über das Vorkommen von Methylmercaptan in frischer Raphanuswurzel. Biochem. Ztschr. **164**, 31 (1931). — (*9*) NEUBERG, C., u. J. WAGNER: Über die Verschiedenheit der Sulfatase und Myrosinase. Biochem. Ztschr. **174**, 457 (1926).

(*10*) POTTIEZ, CH.: Diplotaxis tenuifolia als Ersatz für Erysimum officinale. Chem. Zentralblatt **1922 II**, 1195.

(*11*) RIJN, J. J. VAN: Die Glucoside, 2. Aufl. Berlin: Gebr. Bornträger 1931.

(*12*) SCHIMMEL & Co.: Bericht über ätherische Öle usw. Jubiläumsausgabe 1929. — (*13*) SCHNEIDER, W., u. L. SCHÜTZ: Untersuchungen über Senfölglucoside. II. Glucocheirolin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2634—2640 (1913). — (*14*) SCHNEIDER, W., u. F. WREDE: Untersuchungen über Senfölglucoside. V. Zur Konstitution des Sinigrins. Ebenda **47**, 2225—2229 (1914). — (*14a*) SCHWICKER, A.: Zur jodometrischen Bestimmung des Rhodans. Ztschr. f. anal. Ch. **77**, 278 (1929).

(*14b*) VIEBÖCK, F., u. C. BRECHER: Besprechung der Methoden zur Senfölbestimmung ($AgNO_3$, AgCNS und jodometrische Bestimmung). Pharm. Monatshefte **11**, 149 (1930).

(*15*) WREDE, F.: Über die Konstitution des Senfölglucosids Sinigrin. Ztschr. f. physiol. Ch. **126**, 210 (1923).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Lauch- und Senföle[1].

Von C. WEHMER, Hannover.

a) Lauchöle.

Vorkommen: Besonders bei *Liliaceen* (Allium-Arten) als Knoblauchöl, Bärlauchöl, Zwiebelöl u. a., vereinzelt bei *Cruciferen* (neben Allylsenföl), *Umbelliferen* u. a.; in Kraut, Zwiebel, Wurzel oder Samen, ob primär vorhanden?

Fam. **Liliaceae:** *Allium Cepa* L., Küchenzwiebel (Zwiebel), liefert *Zwiebelöl*. — *A. sativum* L. var. *vulgare* (*Porrum s.* MILL.), Knoblauch (Kraut), *Knoblauchöl*. — *A. ursinum* L., Bärlauch (alle Teile), *Bärlauchöl*. — *A. Porrum* L., Porree, Lauch (Zwiebel), *Lauchöl*. — *A. Schoenoprasum* L., Schnittlauch (Kraut), ebenso. — *A. Scorodoprasum* L.[2] var. *viviparum* REG., „Niniku“ (Zwiebel), *Ninikuöl*. — *A. Victorialis* L. (*A. plantagineum* LAM.), *A. coerulescens* DON. und *A. Moly* L., *Lauchöl* (mikrochemisch nachgewiesen).

Fam. **Cruciferae:** *Alliaria officinalis* DC., Knoblauchhederich; im äther. Öl von Same, Kraut und Wurzel; *Knoblauchöl* (neben *Allylsenföl*). — *Thlaspi arvense* L., Hellerkraut; im äther. Öl von Kraut und Samen; *Knoblauchöl* (neben *Allylsenföl*). — *Diplotaxis tenuifolia* DC., äther. Öl aus Kraut und Wurzel mit Allylsulfid (aus Wurzel auch *Allylsenföl*).

Fam. **Umbelliferae:** *Ferula foetida* REG. und andere *F.*-Arten, im eingetrockneten Milchsaft (*Asa foetida, Asant*); als *Asantöl*. — Äther. Öl vom Geruch der „Asa foetida“, enth. auch *Crataeva Tapia* L. (Fam. **Capparidaceae**).

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Scorodophloeus Zenkeri* HRMS., Knoblauchrindenbaum, Rinde mit knoblauchartig riechendem, nicht näher bekanntem äther. Öl (*Bubindirindenöl*). — *Acacia Farnesiana* WILLD., enthält im Samen ähnliche Substanzen; auch andere *A.*-Arten (Zweige, Wurzeln).

Fam. **Caricaceae** siehe unter Nr. 11, S. 1095.

Lauchölbestandteile (Dimethylsulfid) sind noch im *Pfefferminzöl* (**Labiaten**) und im *Geraniumöl* (**Geraniaceen**) nachgewiesen.

b) Senföle.

Vorkommen: Als Bestandteil der äther. Öle vorzugsweise von *Cruciferen* (*Brunnenkressenöl, Löffelkrautöl, Kressenöl, Rettichöl, Senföl, Meerrettichöl* u. a.), vereinzeltes Vorkommen auch bei *Resedaceen, Tropaeolaceen, Capparidaceen, Salvadoraceen, Phytolaccaceen* und *Caricaceen*, meist nachweislich als glucosidisches Spaltprodukt.

1. Allylsenföl (*Allylthioharnstoff, gewöhnliches Senföl, Isothiocyanallyl*), C_4H_5NS.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Brassia nigra* KOCH., Schwarzer Senf (Samen und Keimlinge); aus Glucosid *Sinigrin*, im *äther. Senföl* bis über 90 % neben *Schwefelkohlenstoff*, vielleicht etwas *Propenylsenföl* u. a. — *B. juncea* HOOK. et TH. (*Sinapis j.* L.), Sareptasenf, Indischer S.; im *äther. Senföl* der Samen (wahrscheinlich auch von *B. iberifolia* HRZ. und anderen indischen *B.*-Arten) neben *Crotonylsenföl* u. a. — *B. oleracea* L. var. *Botrytis* L., Blumenkohl; im äther. Öl der Samen. — *Capsella bursa pastoris* L., Hirtentäschel (Samen und Kraut); bestritten! — *Armoracia lapathifolia* GIL.; in Rinde und Holz von Wurzel und Stengel. aus einem Glucosid. — *Cochlearia Armoracia* L., Meerrettich (Wurzel = „*Meerrettich*“); als Hauptbestandteil im *Meerrettichöl*, aus Glucosid *Sinigrin* (neben *Phenyläthylsenföl* und etwas *Phenylpropylsenföl*). — *Diplotaxis tenuifolia* DC. (Wurzel); im äther. Öl, aus *Sinigrin* (neben *Allylsulfid*). — *Thlaspi arvense* L., Hellerkraut (Kraut und Same). — *Alliaria officinalis* DC., Knoblauchhederich; im äther. Öl von Kraut, Wurzel und Samen, neben *Knoblauchöl* (Allylsulfid). — *Sinapis arvensis* L., Ackersenf (Same, auch Blätter?). — *S. dissecta* L. und *S. chinensis* L. (= *Brassia juncea*, s. oben). (Same).

Fam. **Limnanthaceae:** *Limnanthes Douglasii* R. BR., *allylsenfölähnliche Substanz* als glucosidisches Spaltprodukt.

[1] *Literaturnachweise* s. GILDEMEISTER u. HOFFMANN: Ätherische Öle, 3. Aufl., **1**, 685, 1928; **2**, 403, 1929. — CZAPEK: Biochemie, 2. Aufl., **3**, 183. — WEHMER: Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1, 1929; 2, 1931. — Microchem. Nachweis: PIETSCHMANN, Microchemie 1924, **2**, 33.

[2] In der Literatur wird die Pflanze auch *A. scorodoprasma* L. genannt (nicht im Index KEW.!).

2. d-Sec. Butylsenföl, C_5H_9NS.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Cochlearia officinalis* L., Löffelkraut; im *Löffelkrautöl* aus Blättern, Samen und Blüten; aus Glucosid *Glucocochlearin*[1]. — *C. danica* L.; im äther. Öl des Krautes. — *Cardamine amara* L., Bitteres Schaumkraut; im äther. Öl des Krautes (*Löffelkrautöl*) aus *sinigrin*artigem Glucosid. — *C. pratensis* L., Wiesenschaumkraut; im äther. Öl der Blätter, Stengel und Wurzel, aus einem Glucosid.

3. Crotonylsenföl, C_5H_7NS.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L. var. *chinoleifera* VIEH., Chines. Colza; im äther. Öl der Samen, aus Glucosid *Gluconapin*. — *B. Napus* L. (*B. campestris* var. *Napus* L.); Raps im äther. Öl der Samen = *Rapssaat*, aus *Gluconapin* (früher *Sinigrin*). — *B. juncea* HOOK. et TH., Indischer Senf, I. Raps, Sareptasenf; im *äther. Senföl* der Samen (*Indische Senfsamen, Ind. Raps*), aus einem Glucosid, neben *Allylsenföl* u. a.; vielleicht auch in anderen indischen *B.*-Arten (s. Nr. 1).

4. Butyl-Crotonylsenföl-Sulfid, $C_9H_{17}NS_2$ oder $C_9H_{15}NS_2$.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Rhaphanus sativus* L., Rettich (Wurzel); im äther. Öl, neben sehr geringen Mengen eines unbestimmten salbenartigen Senföls (ähnlich der salbenartigen Substanz aus Meerrettich).

5. Cheirolin, $C_5H_9O_2NS_2$.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (Samen); aus Glucosid *Glucocheirolin*. — *Erysimum nanum* BOISS. et HOHEN. (Samen). — *E. arkansanum* NUTT. (*E. asperum* DC.), Samen; aus *Glucocheirolin*.

6. Erysolin, $C_6H_{11}O_2NS_2$.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Erysimum Perowskianum* FISCH. et MEY. (Samen); aus einem Glucosid.

7. Benzylsenföl, C_8H_7NS.

Vorkommen:

Fam. **Tropaeolaceae:** *Tropaeolum majus* L., Kapuzinerkresse, „Unechte Kapper"; im Öl von Samen und Kraut (*Kapuzinerkressenöl*), aus Glucosid *Glucotropaeolin*.

Fam. **Cruciferae:** *Lepidium sativum* L., Gartenkresse; im Gartenkressenöl von Kraut und Samen (identisch mit vorigem), gleichfalls aus *Glucotropaeolin*.

Fam. **Salvadoraceae:** *Salvadora oleoides* DEN. (*S. persica* L.); im Fett der Samen (*Khakanfett*) auch etwas *äther. Öl* mit Hauptbestandteil *Benzylsenföl*.

8. Phenyläthylsenföl (*β-Phenäthylsenföl, Phenyläthylthioharnstoff*), C_9H_9NS.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Nasturtium officinale* R. BR., Brunnenkresse; im äther. Öl des Krautes (*Brunnenkressenöl*), aus Glucosid *Gluconasturtiin*. — *Barbarea praecox* R. BR., Winterkresse (Kraut); wie vorige. — *Brassica Rapa* var. *rapifera* METZG., Weiße Rübe; im äther. Öl der Wurzel, aus einem Glucosid. — *Cochlearia Armoracea* L., Meerrettich; im *Meerrettichöl* der Wurzel („*Meerrettich*"), neben dem Hauptbestandteile *Allylsenföl* und Spur *Phenylpropylsenföl*.

Fam. **Resedaceae:** *Reseda odorata* L., Wohlriechende Reseda (Wurzel); im *Resedawurzelöl*, aus einem Glucosid (ist *kein* Allylsenföl); vielleicht auch im *Resedablütenöl*.

9. p-Oxybenzylsenföl (*Sinalbinsenföl*), C_8H_8ONS.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Sinapis alba* L., Weißer Senf (Samen); aus Glucosid *Sinalbin*.

10. Phenylpropylsenföl, $C_{10}H_{11}NS$.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Cochlearia Armoracia* L., Meerrettich (Wurzel = „*Meerrettich*"); im *Meerrettichöl* (neben den Hauptbestandteilen *Allyl*- und *Phenyläthylsenföl*) in geringer Menge.

[1] Diese Glucoside sind als solche nicht immer (oder nicht rein) dargestellt.

11. Senföle nicht näher bekannter Art[1].

Vorkommen:

Fam. **Phytolaccaceae:** *Petiveria alliaceae* L. (Blätter, Stengel und Wurzel). — *P. hexaglochin* FISCH. (Blätter). — *Gallesia Scorodendrum* CAS.

Fam. **Capparidaceae:** *Gynandropsis pentaphylla* DC., Kraut und Samen geben *äther. Öl* ähnlich Senföl. — *Capparis spinosa* L., Echte Kapper (Blütenknospen „*Kappern*“), knoblauchartige Substanz? — *Cleome viscosa* L., Pillenbaum, Samen (Senfersatz) liefern scharfes äther. Öl.

Fam. **Cruciferae:** *Sysimbrium officinale* SCOP., Rauke (Samen). — *S. cheiranthoides* ET et W. (Samen). — *Iberis amara* L. (Kraut und Samen). — *Matthiola annua* R. BR., Levkoje (Samen). — *Capsella bursa pastoris* L., Hirtentäschelkraut (Kraut und Samen); angeblich *Allylsenföl.* — *Eruca sativa* LAM. (Samen). — *Isatis tinctoria* L., WAID (Wurzel). — *Diplotaxis tenuifolia* DC. (Wurzel); *Senföl* (neben *Allylsulfid*). — *Lepidium campestre* R. BR., Feldkresse (Samen). — *L. latifolium* L. (Kraut). — *L. ruderale* L. (Samen und Kraut). — *Draba verna* L. (Samen).

Aus Samen der folgenden: *Brassica Rapa* L., Rübsen mit den Variet. *annua* KOCH., Sommerrübsen, und *biennis* METZG., Winterrübsen. — *B. Rapa teltowensis* AHLF., Teltower Rübe. — *B. Rapa communis* METZG., Weiße Rübe. — *B. Rapa esculenta* KOCH., Stoppelrübe (hier Wurzel). — *B. Napus* (*rapifera*) *esculenta* DC., Kohlrübe, Steckrübe. — *B. Napus oleifera* DC., Sommerraps und Variet. *flor. albis.* — *B. Napus napobrassica* MILL., Unterkohlrabi. — *B. oleracea capitata alba* L., Weißkohl, Kopfkohl und Varietät *rubra* L., Rotkohl. — *B. oleracea gemmifera* DC., Rosenkohl. — *B. oleracea asparagoides* DC., Spargelkohl; ebenso Variet. *gongylodes* L., Kohlrabi, und Varietät *sabauda* L., Wirsingkohl. — *B. oleracea acephala* mit den Variet. *vulgaris* DC., Blattkohl, *quercifolia* DC., Grünkohl, und *crispa* DC., Braunkohl. — *B. arvensis* RAB. (*Sinapis a.* L.), Ackersenf.

Raphanus Raphanistrum L., Hederich, angeblich nach älterer Angabe, später nicht gefunden (aber *sinalbin*ähnliches Glucosid!). — *R. sativus* L. var. *alba*, Gartenrettich (Same und Wurzel), u. var. *nigra* DC., Winterrettich (Blätter und Same)[2] — *R. sativus* L. var. *radicula* PERS., Radies (Same). — *R. sativus* L. var. *oleifera* REICHB. (*R. chinensis* MILL.), Chinesischer Ölrettich (Wurzel). — *Cardamine hirsuta* L., Rauhes Schaumkraut (Kraut); Spur! — *Draba verna* L.

Fam. **Resedaceae:** *Reseda luteola* L., Färberwau, Wau (Blätter, Stengel, Wurzel und Samen), mikrochemisch nachgewiesen. — *R. lutea* L. (Kraut); Spur! — *R. odorata* L. s. aber oben Nr. 8, S. 1094.

Fam. **Aquifoliaceae:** *Ilex quercifolia* MEERB., Blätter, enth. *senfölähnliche Substanz.*

Fam. **Caricaceae:** *Carica Papaya* L., Melonenbaum, Wurzel mit senfölabspaltendem, *sinigrin*ähnlichem Glucosid (auch Blätter und Stamm); Samen mit *Senföl*-Geruch (im äther. Öl derselben aber *Allyl*-Verbindungen).

27. Saponine.

Von **LUDWIG KOFLER**, Innsbruck.

Zusammenfassende Darstellungen.

KOBERT: Die Saponine. In ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon 7, 45ff. Berlin: Julius Springer 1912. — KOBERT (erweitert von SIEBURG): Die Saponingruppe. In A. HEFFTER: Handbuch der experimentellen Pharmakologie 2 **II**, 1476. Berlin: Julius Springer 1924. — KOFLER: Die Saponine. Wien: Julius Springer 1927.

SIEBURG: Isolierung, Nachweis und Abbaustudien auf dem Gebiet der Saponine. In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 10, S. 545ff. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1923.

Allgemeiner Teil.

a) Begriffsbestimmung.

Die Saponine sind eine Gruppe von Glucosiden, die sich durch eine Reihe gemeinsamer Merkmale auszeichnen. Es sind pflanzliche Stoffe, die in Wasser

[1] Flüchtiges Senföl liefern zumal viele Cruciferen, ohne daß die besondere Art desselben näher festgestellt wurde; vielleicht handelt es sich vielfach um *Allylsenföl.* Für einen Teil der aufgenannten Pflanzen werden auch *Lauchölbestandteile* angegeben (s. S. 1067).

[2] Nach neuerer Angabe lieferte die Wurzel u. a. ein *Crotonylsenföl,* s. Nr. 4, S. 1094.

gelöst ähnlich wie Seife beim Schütteln einen haltbaren Schaum geben, auf Öle emulgierend wirken und das Absetzen feiner Teilchen erschweren. Sie vermögen noch in großer Verdünnung rote Blutkörperchen aufzulösen. Diese hämolytische Wirkung der Saponine wird durch Zusatz von Cholesterin aufgehoben. Die meisten Saponine gehen mit Sterinen Verbindungen ein. Die Saponine töten Fische noch in großen Verdünnungen, reizen in Pulverform zum Niesen, schmecken kratzend und wirken in großen Dosen brechenerregend. Intravenös injiziert wirken sie schon in kleinen Dosen giftig, von der intakten Darmwand werden sie nicht oder nur in sehr geringer Menge resorbiert, sie fördern aber die Darmresorption mancher anderer Stoffe.

Die gemeinsamen Merkmale der Saponine liegen daher vorwiegend in den physikalischen Eigenschaften und biologischen Wirkungen. Es ist üblich, ein pflanzliches Glucosid, das die oben zusammengefaßten Eigenschaften in mehr oder weniger ausgeprägtem Grade besitzt, als Saponin zu bezeichnen.

Über die chemische Natur der zuckerfreien Spaltlinge, der *Sapogenine*, weiß man bei den meisten Saponinen nur wenig, so daß ein sicheres Urteil über die chemische Einheitlichkeit der Saponingruppe derzeit noch nicht möglich ist. VAN DER HAAR betonte aber schon vor längerer Zeit, daß allen Sapogeninen ein gemeinsamer Terpenkern zugrunde liege. Die Arbeiten der letzten Jahre weisen darauf hin, daß mehrere genauer untersuchte Sapogenine eine nahe chemische Verwandtschaft untereinander und mit sterinartigen Körpern besitzen.

Einzelne Glucoside zeigen nur teilweise die für die Saponine charakteristischen Eigenschaften und weichen in anderen Eigenschaften ab, so daß Zweifel und Meinungsverschiedenheiten über ihren Saponincharakter bestehen, zumal über die chemische Natur noch wenig bekannt ist. Derartige Glucoside mit teilweise saponinähnlichen Eigenschaften sind das Glucyrrhizin, Condurangin und Helleborein. Das Solanin zeigt in seinen biologischen Wirkungen viel Ähnlichkeit mit den Saponinen, weicht aber durch den Stickstoffgehalt und die Alkaloidnatur seines Aglucons ab (über Solanin s. unter „Alkaloide", Bd. IV).

b) Chemische und physikalische Eigenschaften.

Die meisten Saponine sind nur in amorphem Zustand bekannt, nur wenige konnten bisher in krystallisierter Form erhalten werden, z. B. Digitonin, Cyclamin, α-Hederin, Dioscin, Jego-Saponin und Primulasäure. Wäßrige Lösungen der Saponine sind kolloidal und dialysieren nicht oder nur sehr schwer. Das fehlende oder geringe Dialysiervermögen ist u. a. auch von Bedeutung bei der Untersuchung und Verarbeitung von Saponinpflanzen. So spielt bei der Extraktion von saponinhaltigen Pflanzenteilen der Feinheitsgrad eine wesentliche Rolle. Die Mehrzahl der Saponine ist in Wasser leicht löslich, nur einzelne sind schwer löslich oder unlöslich.

KOBERT (28) unterschied zwischen *neutralen* und *sauren Saponinen* bzw. *Saponinsäuren*; doch wurden diese Begriffe in der Folgezeit in verschiedenem Sinne gebraucht. KOBERT kam durch die sog. Bleimethode zu der erwähnten Einteilung. Versetzt man nämlich Saponinlösungen, z. B. einen wäßrigen Drogenauszug, mit neutralem Bleiacetat, so werden manche Saponine ausgefällt, andere bleiben in Lösung und können aus dem Filtrat durch Zusatz von basischem Bleiacetat ausgefällt werden. Die durch neutrales Bleiacetat gefällten Saponine bezeichnet KOBERT als saure Saponine oder Saponinsäuren, die durch basisches Bleiacetat gefällten als neutrale Saponine. Nach der Darstellung SIEBURGS unterscheidet jedoch KOBERT drei Gruppen von Saponinen. Nach SIEBURGS (52) Auffassung wären als Saponinsäuren jene Saponine zu bezeichnen, die nur in Form ihrer Alkaliverbindungen wasserlöslich sind, auf Zusatz von Mineralsäuren aber ausfallen. Die wasserlöslichen werden nach ihrem Verhalten gegen neutrales und basisches Bleiacetat in saure und neutrale Saponine eingeteilt. Aus diesen und ähnlichen Literaturstellen ergibt sich, daß keine völlige Einheitlichkeit über die Begriffe Saponinsäuren, neutrale und saure Saponine herrscht. Solange die Konstitution der Saponine nicht bekannt ist und wir daher nur auf Löslichkeit und Verhalten gegen Alkalien und Säuren angewiesen sind, läßt sich wohl keine befriedigende Einteilung geben.

Aus praktischen Gründen erscheint es vorläufig zweckmäßig, zwischen sauren und neutralen Saponinen zu unterscheiden und die Bezeichnung Saponinsäure als gleichbedeutend mit saurem Saponin zu betrachten. Die neutralen sind demnach die in Wasser und in angesäuertem Wasser leicht löslichen Saponine; die Saponinsäuren oder sauren Saponine sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, lösen sich aber in verdünnten Alkalien und werden durch Säuren aus den Lösungen ausgefällt.

Im großen und ganzen deckt sich diese Einteilung mit der von KOBERT (28) getroffenen. Denn die meisten der als sauer bezeichneten Saponine fallen mit Bleizuckerlösung und die neutralen erst mit Bleiessig aus. Allerdings wurden wiederholt Abweichungen von diesem Verhalten gefunden. So ist das Jego-Saponin aus Styrax japonica nach ASAHINA und MOMOYA eine ausgesprochene Saponinsäure, es ist in Wasser unlöslich, löst sich in Alkalien, läßt sich in methylalkoholischer Lösung mit Lauge glatt titrieren usw. Trotzdem wird das Jego-Saponin durch Bleizuckerlösung nicht gefällt. Ebenso verhält sich das Saponin aus Sapindus Mukorossi, das ebenfalls saurer Natur ist, trotzdem aber durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt wird. VAN DER HAAR (10) fand, daß das Saponin von Polyscias nodosa in unreinem Zustande von neutralem Bleiacetat vollständig niedergeschlagen wird, daß das reine Saponin aber nicht gefällt wird. Daß das unreine Saponin von neutralem Bleiacetat gefällt wird, erklärt VAN DER HAAR damit, daß die begleitenden Substanzen ausgefällt werden und das Saponin mitreißen. Wird der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, so geht das Saponin in Lösung und kann auf diese Weise dem Niederschlag vollständig entzogen werden.

Diese Beobachtungen lassen es zweckmäßig erscheinen, bei der Unterscheidung zwischen sauren und neutralen Saponinen weniger das Verhalten gegen Bleiacetat heranzuziehen, sondern mehr die übrigen oben angeführten Eigenschaften zu berücksichtigen. Weitere Einwände gegen die Bleimethode sind bei Besprechung der Darstellungsverfahren der Saponine zu erwähnen.

In heißem verdünntem Alkohol sind die Saponine fast ausnahmslos löslich und fallen beim Abkühlen aus. Je konzentrierter der Alkohol ist, um so schwerer löst er die Saponine; in konzentriertem Alkohol sind die meisten Saponine nahezu unlöslich. Ähnlich verhält sich Methylalkohol, der jedoch im allgemeinen ein besseres Lösungsmittel darstellt. In Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und anderen Fettlösungsmitteln sind die Saponine praktisch unlöslich. Einzelne Saponine machen aber davon eine Ausnahme, so enthält die Zuckerrübe neben einem in Äther unlöslichen auch ein in Äther lösliches Saponin.

Bei vielen Saponinen wurde eine optische Aktivität festgestellt.

Die Saponine sind *oberflächenaktive* Substanzen, jedoch zeigen die einzelnen Saponine beträchtliche Unterschiede. Zeichnet man die Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven (σ—c-Kurven), trägt man also die Oberflächenspannungen als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen auf, so sind die Kurven gegen die Konzentrationsachse konvex, ähnlich wie dies für die wäßrigen Lösungen sehr vieler organischer Stoffe bekannt ist. Die σ—c-Kurven zweier Saponine zeigen häufig einen Schnittpunkt, ein Umstand, der auch physiologisches Interesse besitzt (KOFLER [41]).

Das *Schaumvermögen* ist eine der am längsten bekannten Eigenschaften der Saponine bzw. Saponindrogen. Daraus erklärt sich die Tatsache, daß saponinhaltige Pflanzen seit den ältesten Zeiten und unabhängig voneinander in verschiedenen Erdteilen als Waschmittel verwendet werden. Ebenso erfolgt der Zusatz von Saponinen zu Limonaden, zum türkischen Honig und zu Feuerlösch-

mitteln usw. wegen der hohen Schaumkraft. Saponinschäume sind vom kolloidchemischen Standpunkt viel weniger untersucht als Seifenschäume. Im wesentlichen lassen sich die bei Seifenschäumen gefundenen Tatsachen auch auf die Saponinschäume übertragen; es sind aber doch auch einzelne Abweichungen bekannt. Die Schaumbildung kann durch andere gleichzeitig in Lösung befindliche Stoffe weitgehend beeinflußt werden, z. B. durch Alkohol, Äther, Chloroform, Seife, Milch usw.

Saponine wirken als *Schutzkolloide*, eine Eigenschaft, die zur Herstellung von Emulsionen auch praktisch verwendet wird.

Die Gegenwart von Saponin begünstigt das Durchtreten feiner Niederschläge durch Filter. Dies läßt sich durch den bekannten Vorlesungsversuch mit Tierkohle leicht zeigen und macht sich unangenehm bemerkbar beim Abfiltrieren saponinhaltiger Flüssigkeiten, z. B. Bleisulfidniederschlägen. Zusatz von Alkohol beeinträchtigt diese Wirkung der Saponine ebenso wie das Schaumvermögen. Ultrafilter werden durch Vorbehandlung mit Seife oder Digitonin für Hämoglobin durchgängig (BRINKMANN und SZENT-GYÖRGY). Diese erhöhte Permeabilität ist reversibel und nicht durch Erweiterung der Filterporen bedingt, sondern wahrscheinlich durch Entspannung gewisser Spannungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und Kollodium. Die Filtrierbarkeit des reinen Wassers wird durch Behandlung des Filters mit oberflächenaktiven Stoffen nicht oder nur in geringem Grade erhöht.

Saponin erhöht auch die *Durchlässigkeit pflanzlicher Zellen*, wie BOAS an dem Austritt von Anthokyan und Gerbstoff zeigen konnten. Die Gegenwart von Salzen verstärkt diese Wirkung des Saponins. BOAS führt auch die Beeinflussung der Hefegärung durch Saponin auf Permeabilitätsänderungen zurück. Auch SEIFRIZ deutet die Beobachtung, daß Elodeazellen durch Behandlung mit Saponin für Alkohol empfindlicher werden, als Erhöhung der Permeabilität durch Saponin.

Je nach dem Einfluß, den die *Wasserstoffionenkonzentration* auf die Hämolyse der Saponine ausübt, kann man *zwei Typen* von Saponinen unterscheiden (KOFLER und LÁZÁR [40]). Beim Typus I ist die Hämolysewirkung zwischen $p_H = 8{,}7$ und 9,6 am schwächsten und steigt bei Verschiebung der Reaktion nach der sauren oder alkalischen Seite an und zwar durchschnittlich auf das Doppelte. Beim Typus II ist die Hämolysewirkung bei etwa $p_H = 10{,}3$, also unmittelbar vor Beginn der Laugenhämolyse sehr gering oder überhaupt verschwunden und zeigt einen sehr raschen Anstieg nach der sauren Seite, so daß die Hämolysewirkung bei etwa $p_H = 5{,}6$ einen 100fachen oder noch höheren Wert erreichen kann. Zum Typus I gehören unter anderen die Saponine aus der weißen und roten Seifenwurzel, der Quillajarinde, Digitonin, Cyclamin, Primulasäure, Elatiorsaponin, Roßkastaniensaponin.

Zum Typus II gehören Sapindussaponin, Saponin gereinigt Kahlbaum, die Saponine aus Senega, Herniaria, Spinat, Futterrübe und das Hederin. Der verhältnismäßig geringfügige Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hämolyse beim Typus I ist wohl im Hämolysevorgang selbst zu suchen und erklärt sich wahrscheinlich durch den gleichzeitigen schädigenden Einfluß des Saponins und der H- bzw. OH-Ionen auf die Blutkörperchen. Die Ursache für das Verhalten der Saponine des Typus II dagegen ist wahrscheinlich nicht im Hämolysevorgang selbst zu suchen, sondern im chemischen Bau der hierher gehörigen Saponine. Es wäre denkbar, daß das Molekül dieser Saponine bei alkalischer Reaktion eine Umlagerung erfährt, die die Ursache für das Verschwinden der Hämolyse ist. Bei den Saponinen des Typus I fände nach dieser Annahme eine solche Umlagerung nicht statt. Der Unterschied zwischen den Saponinen des Typus I und II wäre dann durch einen abweichenden chemischen Bau der beiden Gruppen bedingt. Es empfiehlt sich beim chemischen Studium der Saponine auf diesen Gesichtspunkt zu achten.

c) Verbindungen mit Sterinen.

Saponine bilden mit Cholesterin und Phytosterinen Additionsverbindungen, die in einwandfreier Weise zuerst von WINDAUS (61) für Digitonin, Cyclamin und Solanin nachgewiesen wurden. Diese Verbindungen besitzen ein beträchtliches theoretisches und praktisches Interesse. Als besten Weg zur Gewinnung gibt WINDAUS den folgenden an: 1 g Digitonin wird in 100 cm³ 90 proz. Alkohol gelöst und mit 0,4 g Cholesterin in 60 cm³ 95 proz. Alkohol in heißem Zustand versetzt. Nach einigen Sekunden bildet sich ein aus rosettenartig angeordneten Nadeln bestehender Niederschlag. Die Analysen ergaben, daß das Digitonincholesterid aus 1 Mol. Cholesterin und 1 Mol. Digitonin zusammengesetzt ist, und daß diese Vereinigung ohne Austritt von Wasser stattgefunden hat.

Beim Dioscin vereinigen sich 2 Mol. Cholesterin mit 3 Mol. Saponin.

Das Digitonincholesterid ist unlöslich in Wasser, Aceton und Äther, sehr wenig löslich in kaltem 95 proz. Alkohol, leichter löslich in kochendem absolutem Alkohol, in Methylalkohol, Eisessig und besonders in Pyridin.

Die Festigkeit des Digitonincholesterids ist eine bedeutende; so gelingt es auch bei andauernder Extraktion mit Äther nicht, der Verbindung das Cholesterin zu entziehen. Dagegen wird durch vielstündige Behandlung mit siedendem Xylol die Verbindung gespalten und das Cholesterin extrahiert.

Das Digitonincholesterid zeigt nach WINDAUS in heißer methylalkoholischer Lösung eine deutliche, allerdings nicht sehr weitgehende Dissoziation.

Durch die Bindung an Cholesterin werden die meisten physiologischen Wirkungen der Saponine aufgehoben, z. B. die Hämolyse, die Toxizität für Fische, die Wirkung auf das isolierte Herz und die resorptionsfördernde Wirkung.

Cholesterinester gehen mit Saponinen keine Additionsverbindungen ein. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beeinflußt das Bindungsvermögen des Cholesterins für Digitonin (HESS und SHERMAN).

Ebenso wie das Cholesterin verhalten sich auch andere Sterine. Die Fällung mit Digitonin ist daher ein ausgezeichnetes Mittel, um aus dem Unverseifbaren von tierischen und pflanzlichen Fetten die Sterine in reiner Form zu gewinnen.

Die Fällung mit Digitonin wird auch zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Cholesterin und anderen Sterinen verwendet.

Chemische Untersuchungen über die Cholesterinverbindungen anderer Saponine als des Digitonins, Cyclamins und Dioscins liegen bisher nicht vor. Schon das Cyclamincholesterid ist weit weniger beständig als das Digitonincholesterid. Bei der Extraktion mit Äther wird das Cholesterin abgegeben. Manche Saponine werden aus alkoholischer Lösung nur teilweise, einzelne überhaupt nicht gefällt. Die Digitalissamen enthalten neben Digitonin und Gitonin noch Saponine, die durch Cholesterin nicht fällbar sind. Nach KOFLER und RAUM (29) gelingt es weder in alkoholischer noch irgendwelcher anderer Lösung Roßkastaniensaponin, Quillajasapotoxin, Gypsophilasaponin, Saponin STHAMER, Herniariasaponin, Elatiorsaponin, Senegin, Convallarin und Sapindussaponin durch Sterine zu fällen. Auch das Saponin der Zuckerrübe ist durch Cholesterin nicht fällbar (REHORST). Wie weiter unten gezeigt werden soll, werden diese Saponine jedoch bei der Capillarisation durch eine Cholesterinschranke zurückgehalten. Da die Fällung von Sterinen durch Digitonin im Laboratorium eine vielfach praktische Bedeutung besitzt und das Digitonin ein kostspieliges Saponin ist, wäre es von Wichtigkeit, ein anderes billigeres Saponin als Ersatz zu finden. Die bisher untersuchten Saponine konnten jedoch das

Digitonin in dieser Richtung nicht ersetzen, teils weil sie in konzentriertem Alkohol zu schwer löslich sind, teils deshalb, weil die Fällung des Cholesterins keine quantitative ist und die Verbindungen weniger beständig sind als das Digitonincholesterid.

Ähnlich wie Sterine bilden auch andere Alkohole, ferner Phenole und Thiophenole mit Saponinen Additionsverbindungen (Windaus, und Weinhold [68]). Beim Schütteln einer 1 proz. wäßrigen Digitoninlösung mit kleinen Mengen flüssiger Alkohole entsteht eine krystallisierte Fällung, und zwar mit Butyl-, Amylalkoholen, käuflichem sekundärem Octylalkohol, Geraniol, Linanool, Phenol, Carvomenthol, d-l-Terpineol, sekundären Phenyläthylalkohol, ac. Tetrahydro-β-naphthol und Thiophenol. In wäßrig-alkoholischen Lösungen geben auch einige feste Stoffe Fällungen, z. B. p-Bromphenol, α-Naphthol und β-Naphthol. Ferner bilden sich auch Niederschläge beim Schütteln einer 5 proz. wäßrigen Digitoninlösung mit einer nicht zu kleinen Menge Äther, Anethol und Benzylmethylketon. Es verbindet sich stets 1 Mol. Digitonin mit 1 Mol. Alkohol und einer wechselnden Anzahl von H_2O-Molekülen.

d) Elementare Zusammensetzung, Sapogenine, Zuckerkomponente.

Die Saponine bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Eine Ausnahme bildet das stickstoffhaltige Alfalfasaponin, falls dieses Glucosid überhaupt zu den Saponinen gerechnet werden kann.

In einem späteren Abschnitt werden die großen Schwierigkeiten erörtert, die sich bei den meisten Saponinen der Gewinnung reiner einheitlicher Substanzen entgegenstellen. Für die Elementaranalyse und die Aufstellung der Formeln wurden früher häufig unreine oder nicht einheitliche Saponine verwendet. Aus diesem Grunde sind die meisten der zahlreichen in der Literatur angegebenen Formeln von Saponinen nicht zuverlässig und besitzen die aus diesen Formeln abgeleiteten Schlußfolgerungen keine Berechtigung. Dies gilt insbesondere von dem Bestreben Flückigers und später Koberts, allgemeine Reihenformeln aufzustellen. Flückiger stellte unter Zugrundelegung der Konstante 18 für Sauerstoff die allgemeine Saponinformel $C_nH_{2n-10}O_{18}$ auf. Kobert nahm als Konstante für Sauerstoff 10 und als allgemeine Saponinformel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ an. Später legte Kobert das Digitonin mit der Formel $C_{55}H_{94}O_{28}$ einer weiteren allgemeinen Reihenformel $C_nH_{2n-16}O_{28}$ zugrunde. Die Arbeiten der letzten Jahre zeigen zur Genüge, daß die Saponine diesen Reihenformeln nicht folgen. Schon das Digitonin hat nach Windaus nicht die Formel, die Kobert seiner zweiten Reihenformel zugrunde legt, sondern wahrscheinlich $C_{55}H_{90}O_{29}$.

Beim Erhitzen wäßriger Saponinlösungen mit verdünnten Säuren erfolgt eine *hydrolytische Spaltung*, wobei Zucker und zuckerfreie Verbindungen, die *Sapogenine*, entstehen. Die Abspaltung der Kohlehydratkomplexe erfolgt häufig stufenweise, so daß die ersten Spaltungsprodukte zwar zuckerärmer, aber noch nicht völlig zuckerfrei sind. Die ersten Spaltungsprodukte bezeichnet Kobert als Anfangssapogenine oder Prosapogenine im Gegensatz zu den völlig zuckerfreien Spaltlingen, den Endsapogeninen. Die Sapogenine sind in Wasser unlöslich, das Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung zeigt sich daher in der vorher klaren Saponinlösung durch das Auftreten einer Trübung oder eines Niederschlages an. Die Spaltung der einzelnen Saponine vollzieht sich verschieden leicht. In manchen Fällen genügen organische Säuren, wie Essigsäure, Wein- oder Citronensäure, meist sind aber Mineralsäuren und höhere Temperaturen erforderlich. Manche Saponine müssen tagelang mit Mineralsäuren am siedenden Wasserbad behandelt werden; in einzelnen Fällen gelangt man erst durch mehrstündiges Erhitzen auf 140° im Autoklaven oder im Bombenrohr zu einem zuckerfreien Sapogenin. Dabei spaltet sich ein Teil der Zucker verhältnismäßig leicht ab, und nur ein kleiner Rest erfordert die angegebene energische Behandlung. Bei Saponinen, die nebeneinander Hexosen und Pentosen enthalten, wurde wiederholt beobachtet, daß bei stufenweisem Abbau zuerst der größte Teil der

Hexose und dann erst die Pentose abgespalten wird. Ebenso wie die Pentosen werden auch Glucuronsäure und Galakturonsäure häufig erst nach den Hexosen abgespalten. Zusatz von Alkohol leistet unter Umständen oft gute Dienste, namentlich wird ein Gemisch von Alkohol-Salzsäure empfohlen.

Die *Sapogenine sind unlöslich in Wasser*, Alkalicarbonaten und häufig auch in Ätzalkalien in der Kälte. Leicht löslich sind sie dagegen in Alkohol, Aceton, Eisessig, zumeist auch in Äther und Chloroform. Die Sapogenine lassen sich im allgemeinen leichter zur Krystallisation bringen als die Saponine, aus denen sie erhalten wurden. Eine Anzahl von amorphen Saponinen liefert bei der Hydrolyse krystallisierte Sapogenine.

Über die Konstitution der meisten Sapogenine wußte man bisher nur wenig. In den allerletzten Jahren erschienen eine Anzahl von Arbeiten, die die Kenntnisse über den Aufbau der Sapogenine wesentlich förderten (Aoyama, Dafert, Jakobs, Karrer, Rehorst, Ruzicka, Wedekind, Windaus, Winterstein u. a.). Die Ergebnisse dieser Arbeiten konnten hier zum Teil erst bei den Korrekturen kurz eingefügt werden.

Über die Beziehungen der Sapogenine zu den verschiedenen Körperklassen wurden im Laufe der Zeit eine Reihe von Ansichten ausgesprochen. Die älteren Angaben waren jedoch durch zu geringes Tatsachenmaterial gestützt.

Eingehender wurden diese Verhältnisse von van der Haar studiert, der zu dem Ergebnis kam, „das weitere Studium der Saponine ist in die Chemie der Terpene verlegt worden". Es war van der Haar (10, 11) nämlich gelungen, das Hederagenin mittels der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome zu Terpenkohlenwasserstoffen abzubauen. Die bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen Produkte wurden durch Wasserdampfdestillation in ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl und eine zähe geruchlose Masse getrennt.

Das mit Wasserdampf flüchtige Öl, das nach der elementaren Zusammensetzung, Molekulargewichtsbestimmung und sonstigen Eigenschaften als ein Sesquiterpen ($C_{15}H_{24}$) zu betrachten ist, gab nun die violette Farbe mit Schwefelsäure, und zwar besonders schön, wenn eine Spur in Eisessig gelöst mit einem halben Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gemischt wurde.

Das mit Wasserdampf nicht flüchtige, als braungelbe fluorescierende Masse erhaltene Produkt gab eine blaue Färbung mit Eisessig-Schwefelsäure, also die Liebermannsche Cholestolprobe.

Analoge Resultate erhielt van der Haar (12, 15, 17) bei mehreren anderen Sapogeninen, z. B. dem Sapogenin des Digitonins, Araliins und Äscins, ferner bei den Sapogeninen aus der Guajacrinde, der Senegawurzel und der Zuckerrübe. Auf Grund dieser Untersuchungen nahm van der Haar an, daß allen Sapogeninen ein gemeinsamer Terpenkern zugrunde liege, auf den auch die Schwefelsäurereaktion zurückzuführen sei.

Später wies van der Haar (10) darauf hin, daß auf Grund der Liebermannschen Cholestolprobe und der Analogie bei den Zinkstaubdestillationsprodukten des Hederagenins, Sitosterins, Cholesterins, der Ursolsäure und Oleanolsäure die Sapogenine enge Verwandtschaft mit den Phytosterinen und phytosterinartigen Körpern einerseits, mit den Terpenen oder sogar Sesquiterpenen andererseits zeigen. Dies gilt nach van der Haar auch zweifellos für das von ihm studierte Polysciassapogenin $C_{26}H_{44}O_4$, das Araligenin $C_{26}H_{42}O_3$, das Äscigenin $C_{21}H_{36}O_4$, das Gypsogenin $C_{28}H_{44}O_4$ und das Pseudophönixapogenin $C_{20}H_{32}O$, das sogar die Formel eines Phytosterins hat. Das Sapogenin des Saponins von Sapindus saponaria ist nach Jacobs identisch mit dem Hederagenin. Windaus vermutet genetische Beziehungen zwischen dem Endsapogenin der Quillajasäure und den komplizierter gebauten sterinähnlichen Stoffen und

weist auf die ziemlich nahe chemische Verwandtschaft des Quillajaendsapogenin mit dem Hederagenin, dem Gypsophilasapogenin und dem Araligenin hin. WEDEKIND und SCHICKE fanden eine Ähnlichkeit zwischen dem Quillajaendsapogenin, dem Githagenin und dem Sapogenin aus Camellia japonica (vgl. S. 1125).

Neuerdings wurde der Nachweis erbracht, daß das Zuckerrübensapogenin und das Guajacsapogenin identisch sind mit der Oleanolsäure aus Olivenblättern und dem Caryophyllin aus der Gewürznelke (VAN DER HAAR [15], WINTERSTEIN und STEIN [72]).

Die genannten Saponine sind daher glucosidisch gebundene phytosterinartige Körper. Daraus folgt, daß Sapogenine auch frei in der Natur vorkommen und eine größere Verbreitung haben als bisher angenommen wurde. Sie kommen auch in Pflanzen vor, die keine Saponine enthalten, z. B. Olivenblätter, Gewürznelken (VAN DER HAAR).

Das Digitogenin und Gitogenin, zwei neutrale Sapogenine aus Digitalissamen, besitzen vier hydrierte Ringe in ihrem Molekül und sind nach WINDAUS (63) vermutlich Umwandlungsprodukte von Sterinen. Die nahe Verwandtschaft zwischen Digitogenin und Cholesterin gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß beide außer dem tetracyclischen Kern eine Seitenkette enthalten, die in beiden Fällen durch energische Oxydation unter Bildung von α-Methylglutarsäure abgebaut wird. Digitogenin und Gitogenin besitzen ferner nach WINDAUS Beziehungen zu den Geninen der Herzgifte. Diese chemischen Zusammenhänge zwischen Herzglucosiden und Saponinen sind unter anderem auch deshalb bemerkenswert, weil auch in der pharmakologischen Wirkung beider Substanzen manche Ähnlichkeit besteht.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung wiesen RUZICKA und VAN VEEN (51) einen engen Zusammenhang zwischen den Sapogeninen und gewissen natürlichen Triterpenderivaten nach. Die Autoren erhielten bei der Dehydrierung des Gypsogenins mit Selen ein Trimethylnaphthalin, das ein bei 127° schmelzendes Pikrat und ein bei 152° schmelzendes Styphnat liefert. Dasselbe Trimethylnaphthalin wurde schon vorher bei den Dehydrierungen des Amyrins erhalten. RUZICKA und VAN VEEN fanden diesen Kohlenwasserstoff, für den sie die Bezeichnung *Sapotalin* vorschlagen, auch bei der Dehydrierung mit Selen von folgenden Sapogeninen bzw. verwandten Verbindungen: Äscigenin, Caryocarsapogenin, Cyclamiretin, Guajacsapogenin, Glycyrrhetinsäure, Hederagenin, Mimusopssapogenin (identisch mit dem Sapogenin aus Achras sapota), Quillajasapogenin, Urolsäure (oder Urson), Zuckerrübensapogenin und das Triterpenderivat Betulin. Die Ausbeute ist unter Berücksichtigung der allgemein bei den Hydrierungen mit Selen erhältlichen Ausbeuten so groß, daß das Sapotalin als ein wesentliches Reaktionsprodukt bei der Dehydrierung der genannten Sapogenine betrachtet werden muß. Obwohl der Mechanismus der Entstehung des Sapotalins noch im Dunkel liegt, so kann man doch vorläufig auf eine enge Beziehung zwischen den Sapogeninen und gewissen natürlichen Triterpenderivaten schließen. Ein Teilstück des Moleküls dieser Verbindungen weist wahrscheinlich einen analogen Bau auf. RUZICKA und VAN VEEN halten es für sehr wahrscheinlich, daß die untersuchten Sapogenine in ihrer Konstitution von dem Kohlenstoffgerüst des Cholesterins und der Gallensäuren in wesentlichen Punkten abweichen, da die Bildung eines Trimethylnaphthalins aus dem Cholesterin und den Gallensäuren so gut wie ausgeschlossen ist. Trotzdem halten die beiden Autoren Analogien in gewissen Teilstücken des Moleküls zwischen Cholesterin und manchen Sapogeninen für möglich, worauf auch die von ihnen beobachtete Bildung von Methyl-Heptanon aus Sarsapogenin hinweist.

In letzter Zeit wurde bei einigen Sapogeninen auch die Art und Funktion der Sauerstoffatome aufgeklärt. Es handelt sich um alkoholische Hydroxyl-, Keto- und Carboxylgruppen, ferner um Lactonringe und wahrscheinlich auch Oxydbindungen.

Als *Zucker* erhält man bei der Spaltung der Saponine Glucose, Fructose, Galaktose, Arabinose, Xylose, Rhamnose und die Kohlehydratsäuren, Glucuronsäure und Galakturonsäure. Weitaus am häufigsten findet man Glucose und unter den Pentosen verhältnismäßig häufig Arabinose.

e) Qualitativer Nachweis.

Liegt ein Saponin in mehr oder weniger reiner Form vor, so ist es im allgemeinen nicht schwer, die Substanz als Saponin zu identifizieren. Es genügen hierzu die bei der Aufstellung des Begriffes Saponin angegebenen Eigenschaften: das Schäumen, die Glucosidnatur und vor allem die physiologischen Wirkungen, wie Hämolyse, die niesenerregende Wirkung, die Toxizität gegen Fische usw.

Außer diesen allgemeinen Eigenschaften ist für die Saponine die Reaktion mit Schwefelsäure am meisten charakteristisch. Eine kleine Menge Saponin mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt eine allmählich eintretende Rotfärbung. Anfangs tritt in der Regel eine Gelbfärbung auf, die im Laufe von mehreren Minuten bis $^1/_2$ Stunde in die Rotfärbung übergeht. Bei noch längerem Stehen bildet sich mitunter ein rotvioletter Farbton. Die bei der Reaktion auftretenden Farbnuancen sind von der Natur und dem Reinheitsgrad des Saponins abhängig. Bisweilen ist ganz vorsichtiges Erwärmen zweckmäßig. Am besten führt man die Reaktion auf einem Uhrglas oder einer kleinen Porzellanschale aus. Dieselbe Reaktion erhält man auch bei Verwendung eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 96 proz. Alkohol. Nicht nur die Saponine, sondern auch die Sapogenine geben die Schwefelsäurereaktion, die VAN DER HAAR (10, 13) als eine Terpenkernreaktion der Saponine betrachtet.

Neben der Schwefelsäurereaktion wurden noch eine Reihe anderer Reaktionen zum Nachweis von Saponinen angegeben: mit MECKEschem Reagens, Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure, MILLONS-Reagens, NESSLERS Reagens, LAFONS-Reagens, mit konzentrierter Schwefelsäure und Nitraten, Kaliumdichromat und Salzsäure. Alle diese Reaktionen, mit Ausnahme der Schwefelsäurereaktion, sind wenig charakteristisch und zum Teil überhaupt nur auf den Zuckergehalt des Saponins zurückzuführen. Praktische Anwendung findet daher fast ausschließlich nur die Schwefelsäurereaktion. Aber auch mit dieser allein läßt sich eine Substanz nicht mit Sicherheit als Saponin erkennen. Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich darum handelt, Saponine in Gemischen oder Lösungen neben anderen organischen Substanzen nachzuweisen.

In vielen Fällen ist die *Hämolyse* in geeigneter Versuchsanordnung die brauchbarste Reaktion zum Nachweis von Saponinen. Auf die sehr umfangreiche Literatur über die Saponinhämolyse kann hier nicht näher eingegangen werden, es soll nur das hervorgehoben werden, was für den Nachweis von Saponinen von Wichtigkeit ist. Einen Hämolyseversuch mit Saponin kann man in folgender Weise durchführen: Defibriniertes Blut wird mit 0,9 proz. Kochsalzlösung 1 : 30 verdünnt. 5 cm^3 dieser Blutaufschwemmung werden in einer Eprouvette mit 5 cm^3 einer 1 proz. Lösung von Saponin in 0,9 proz. Kochsalzlösung versetzt. Daneben stellt man zum Vergleich eine Eprouvette mit je 5 cm^3 Blutaufschwemmung und physiologischer Kochsalzlösung. In der Saponineprouvette wird das Blut sofort klar und durchsichtig (lackfarben), so daß man eine dahintergestellte Schrift lesen kann. Betrachtet man die Eprouvetten nach mehreren Stunden, so ist die Saponineprouvette unverändert geblieben, die Vergleichseprouvette dagegen klar und farblos geworden und zeigt nur am Boden ein kleines Häufchen von unveränderten Blutkörperchen. Schüttelt man die Vergleichseprouvette auf, so entsteht wieder die gleichmäßig trübe Blutaufschwemmung wie zu Beginn des Versuches. Bei der Saponineprouvette verursacht Aufschütteln keine Trübung, man bemerkt höchstens vom Boden einen kaum sichtbaren Schleier

aufsteigen. Bei Verwendung einer verdünnteren Lösung tritt die Hämolyse nicht sofort ein, sondern erst im Verlaufe mehrerer Minuten oder Stunden. Die übrigen Erscheinungen bleiben aber gleich.

Die meisten Saponine entfalten diese Hämolysewirkung noch in großen Verdünnungen. Bei Verwendung von Rinderblut bewirkt Cyclamin in einer Verdünnung von 1 : 360000 noch Hämolyse, Digitonin 1 : 330000, Saponin pur. albiss. MERCK 1 : 20000 usw. Die Hämolyse ist daher eine empfindliche Reaktion auf Saponine. Die Hämolyse ist aber nicht unter allen Umständen eindeutig für Saponine. Denn es gibt noch zahlreiche andere Substanzen, die ebenfalls hämolytisch wirken. Handelt es sich aber um die Analyse von Pflanzen und pflanzlichen Produkten, so ist die Zahl der Stoffe, die noch in großer Verdünnung hämolytisch wirken, nicht allzu groß. (Näheres darüber s. unter „Biologische Methoden der Analyse", Bd. IV.)

Es ist unbedingt notwendig, daß alle Flüssigkeiten, die bei den Hämolyseversuchen verwendet werden, blutisotonisch sind; hypotonische Lösungen rufen an sich schon Hämolyse hervor. Ferner ist eine stärker saure oder alkalische Reaktion zu vermeiden; die Versuche müssen in dem Bereich zwischen ungefähr $p_H = 5,6$ und 10,0 liegen. Im allgemeinen strebt man neutrale Reaktion an.

Charakteristisch für Saponin wird der Hämolyseversuch dann, wenn es gelingt, die Hämolyse durch Cholesterin aufzuheben. Diese Entgiftung läßt sich häufig durch Schütteln der wäßrigen Saponinlösung mit einer Lösung von Cholesterin in Äther oder besser Aceton herbeiführen. Nach kräftigem Schütteln wird das Gemisch 1—2 Stunden in einem Thermostaten von 50° eingestellt. Der noch nicht verdampfte Rest wird dann durch Einstellen des offenen Gefäßes in ein Wasserbad von etwa 60° vertrieben. Dann wird von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf hämolytische Wirkung geprüft. Wenn es sich um Saponin handelt und der Versuch gelungen ist, muß die vorher vorhandene Hämolysewirkung nach der Behandlung verschwunden sein. In dieser Weise können z. B. Auszüge aus Pflanzen geprüft werden.

In anderen Fällen, wo nur sehr wenig Saponin neben reichlichen Mengen anderer eventuell störender Substanzen vorliegt, muß dem Hämolyseversuch eine Isolierung oder wenigstens Anreicherung des Saponins vorausgehen. Eine Isolierung kann nach den im Abschnitt g (Darstellung) beschriebenen Methoden versucht werden. Da man aber dabei bei kleinen Mengen Saponin häufig nicht zum Ziele gelangt, wurden für diesen Zweck eigene Verfahren ausgearbeitet.

Das Verfahren von BRUNNER-RÜHLE wurde für den Nachweis kleiner Mengen Saponin in Nahrungs- und Genußmitteln, z. B. Brauselimonaden, ausgearbeitet und ist in viele offizielle Vorschriften für die Lebensmitteluntersuchung übergegangen. Die Methode beruht auf der Löslichkeit der Saponine in Phenol, wodurch die Ausschüttelung möglich ist. Je nach der Natur der zu untersuchenden Flüssigkeit wird in etwas verschiedener Weise vorgegangen. Bei Brauselimonaden oder ähnlichen Flüssigkeiten wird mit Magnesiumcarbonat neutralisiert und filtriert. 100 cm³ des Filtrates versetzt man in einem Schütteltrichter mit 20 g Ammoniumsulfat und schüttelt mit 10 g Acidum carbolicum liquefactum (= 9 g Phenol + 1 g Wasser) kräftig aus. Nun läßt man die wäßrige Schicht ab, versetzt die Phenollösung mit 50 cm³ Wasser und schüttelt mit 100 cm³ Äther. Die häufig auftretende störende Emulsionsbildung sucht man durch Zusatz von etwas Alkohol zu beseitigen. Die wäßrige Flüssigkeit wird nun eingedampft und der Rückstand mit Hilfe der Schwefelsäurereaktion und Hämolyse auf Saponin geprüft.

Zuverlässiger und empfindlicher ist ein vor kurzem von KOFLER, FISCHER und NEVESELY (38) beschriebenes Verfahren, das einen *Filtrierpapierstreifen mit einer Cholesterinschranke* zur Isolierung des Saponins benützt und den Nachweis mit Hilfe von Blutgelatine führt. Hängt man einen Filtrierpapierstreifen in ein Schälchen mit 5—10 cm³ wäßriger Saponinlösung, so häuft sich das Saponin

im oberen Teil des Streifens an. Legt man den Filtrierpapierstreifen in Blutgelatine, so entsteht ein starker hämolytischer Hof. Beim Capillarisieren von Pflanzenauszügen, Arzneimitteln, Brauselimonaden usw. häufen sich aber nicht nur die Saponine im oberen Teil des Filtrierpapierstreifens an, sondern auch Säuren, Salze, Zucker und viele andere Stoffe, die den hämolytischen Saponinnachweis stören können.

Durch einen Kunstgriff gelingt es aber, das Saponin von den anderen Stoffen der Untersuchungsflüssigkeit abzutrennen. Vor der Capillarisation wird auf den Filtrierpapierstreifen, etwa 3 cm vom unteren Rand entfernt, eine alkoholische Cholesterinlösung aufgetropft, so daß nach dem Verdampfen des Alkohols der Streifen an dieser Stelle mit Cholesterin imprägniert ist. Bei der Capillarisation mit Hilfe eines derartig vorbereiteten Streifens wird das in der aufsteigenden Flüssigkeit gelöste Saponin an das Cholesterin gebunden und zurückgehalten, während die anderen Stoffe ungehindert aufsteigen. Nach beendeter Capillarisation wird der untere Teil des Filtrierpapierstreifens, der die Cholesterinschranke trägt, mit Wasser gewaschen. Dabei werden alle aus der ursprünglichen Flüssigkeit stammenden wasserlöslichen Stoffe entfernt und nur das Saponin bleibt als Cholesterinverbindung zurück. Der getrocknete Streifen wird nun mit Xylol 2 Stunden gekocht, wobei das Saponincholesterid gespalten und das Cholesterin weggelöst wird. Nach dem Waschen mit Äther und Trocknen legt man den Streifen in Blutgelatine ein und beobachtet nun an Stelle der ursprünglichen Cholesterinschranke einen hämolytischen Hof, während die übrigen Teile des Streifens keine Hämolyse hervorrufen. Durch den positiven Ausfall des Versuches wurde folgendes nachgewiesen: eine wasserlösliche Substanz, die in Xylol und Äther unlöslich ist, stark hämolytisch wirkt und mit Cholesterin eine Verbindung eingeht. Die Cholesterinverbindung ist in Wasser unlöslich, wirkt nicht hämolytisch und wird durch Kochen in Xylol gespalten. Dadurch ist der Nachweis eines Saponins eindeutig.

Zur *Herstellung der Blutgelatine* läßt man gute Gelatine zu 6—10 % in 0,85proz. wäßriger Kochsalzlösung quellen. Dann erhitzt man auf etwa 40°, bis vollständige Lösung erfolgt ist, fügt zur Klärung Hühnereiweiß hinzu und erhitzt zum Kochen. Nach halbstündigem Kochen wird die heiße Gelatine durch Watte filtriert und mit 5proz. Natriumbicarbonatlösung gegen Lackmus neutralisiert. Nun wird auf 35° abgekühlt und mit ca. 3 % defibriniertem Rinderblut versetzt. Will man sich für wiederholtes Arbeiten einen Vorrat von Gelatine herstellen, so empfiehlt es sich, die noch heiße Gelatine nach dem Filtrieren in Eprouvetten abzufüllen, mit Watte zu verschließen und $^1/_2$ Stunde im strömenden Wasserdampf zu sterilisieren. Vor dem Gebrauch bringt man eine solche Eprouvette in Wasser von 35°, bis die Gelatine verflüssigt ist, und versetzt mit 3 % defibriniertem Rinderblut.

An Stelle von Rinderblut lassen sich auch andere Blutarten verwenden. Es ist nur zu berücksichtigen, daß die Blutarten gegen die einzelnen Saponine verschieden empfindlich sind (Kofler und Lázár [40]). Will man untereinander vergleichbare Werte erhalten, so empfiehlt es sich, stets mit derselben Blutart zu arbeiten.

Die Untersuchung des Filtrierpapierstreifens in Blutgelatine geschieht in folgender Weise. Der getrocknete Streifen wird auf eine Glasplatte von etwa 6 × 10 gelegt und mit der im Wasserbad auf 35° erwärmten Blutgelatine übergossen. Das Präparat wird mit einer zweiten Glasplatte bedeckt und auf eine kühle Unterlage gelegt, um die Gelatine rascher zum Erstarren zu bringen. Eine zweite Arbeitsweise ist folgende. Man gießt die flüssige Blutgelatine auf eine Glasplatte, läßt erstarren, legt den Filtrierpapierstreifen auf die Blutgelatine und bedeckt unter leichtem Druck mit einer zweiten Glasplatte, die ebenfalls mit erstarrter Blutgelatine überzogen ist. Dieses Vorgehen verhindert bei reichlichen Saponinmengen das Verschleppen des Saponins und ermöglicht eine schärfere Lokalisation am Streifen. Im Laufe der nächsten Minuten oder Stunden bildet sich um die saponinhaltigen Stellen des Filtrierpapierstreifens ein hämolytischer Hof, der sich als durchsichtige Stelle von der übrigen undurchsichtigen Blutgelatine sehr deutlich abhebt.

Für manche wissenschaftliche Zwecke ist es notwendig, eine bestimmte *Wasserstoffionenkonzentration* einzuhalten und zu diesem Zwecke gepufferte

Blutgelatine zu verwenden. In diesem Falle benützt man für die Herstellung der Blutgelatine eine 0,7proz. Kochsalzlösung, die mol/30 oder mol/15 Phosphatpuffergemisch enthält. Mit Hilfe von mehreren Blutgelatinen mit verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen kann man entscheiden, ob in einer Untersuchungsflüssigkeit ein Saponin des Typus I oder II vorliegt.

Die Empfindlichkeit der Methode ist eine beträchtliche: es gelingt der Nachweis von Digitonin noch in einer Verdünnung von 1 : 500000 von Saponin pur. albiss. MERCK, Saponin depur. SCHMITTMANN bei 1 : 100000.

Die Empfindlichkeit kann noch dadurch erhöht werden, daß man die Untersuchungsflüssigkeit vor der Capillarisation einengt und der Dialyse oder der Elektrodialyse unterwirft.

Die Methode bewährte sich bei der Untersuchung von Pflanzen, Drogen, pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, Mehl, Zuckerwaren und Brauselimonaden. Nähere Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden.

f) Mikro- und histochemischer Nachweis.

Frische saponinhaltige Pflanzenteile, z. B. Saponaria- oder Gypsophilawurzeln, zeigen in den meisten Parenchymzellen einen farblosen Zellsaft. In trockenem Zustand findet man bei der Betrachtung in Öl, Glycerin oder konzentriertem Alkohol die Parenchymzellen der Rinde, des Holzes und der Markstrahlen ganz erfüllt von form- und farblosen Klumpen. In Wasserpräparaten lösen sich die Klumpen allmählich auf, durch nachträglichen Zusatz von Alkohol kann wieder eine Fällung erzeugt werden.

Legt man trockene Schnitte in konzentrierte Schwefelsäure ein, so färben sich die Saponinklumpen unter allmählicher Auflösung zuerst gelb, dann rot und später violett. Um Täuschungen durch die RASPAILsche Reaktion (Eiweiß und Zucker) zu vermeiden, ist nach ROSOLL darauf zu achten, daß die Saponinreaktion mit gelber Farbe beginnt, während die RASPAILsche Reaktion mit roter Farbe einsetzt und ebenso schließt. In zweifelhaften Fällen kocht ROSOLL dickere Schnitte längere Zeit in Wasser und prüft dann vergleichend intakte und saponinfreie Schnitte. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man bei eiweißreichen Schnitten oder bei zarten Geweben, die unter der Einwirkung der Schwefelsäure rasch verkohlen, sehr oft recht zweifelhafte Resultate.

Etwas bessere Resultate erhält man in manchen Fällen, wenn man den Schnitt in ein Gemisch aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol einlegt. Es entsteht entweder schon in der Kälte oder nach schwachem Erwärmen eine Gelb-, dann Rot- und endlich Violettfärbung. Nun wird 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung zugesetzt, wodurch ein bräunlicher oder bräunlichblauer Niederschlag entsteht.

Die Reaktion von COMBES strebt eine bessere Lokalisation an. Die Schnitte werden 24 Stunden in gesättigtes Barytwasser eingelegt, wobei in den Zellen ein Niederschlag von Saponinbaryt entsteht. Um diesen Niederschlag deutlicher sichtbar zu machen, wird zuerst zur Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxyds wiederholt mit Kalkwasser abgespült und dann eine 10proz. Kaliumbichromatlösung zugesetzt. Der Saponinbaryt wird dadurch in Bariumchromat übergeführt und tritt in Form gelber Krystalle deutlicher hervor.

Diese Methoden geben bei Pflanzen mit großem Saponingehalt im allgemeinen gute Resultate. Handelt es sich aber darum, in Pflanzen oder Pflanzenteilen mit wenig Saponin mit Sicherheit eine Entscheidung zu treffen, so lassen diese Reaktionen teils infolge geringer Empfindlichkeit, teils infolge zu geringer Eindeutigkeit im Stich.

Das beste Verfahren zum Nachweis in mikroskopischen Schnitten ist derzeit die Verwendung von *Blutgelatine* (KOFLER [33], FISCHER [8, 9]). Die Blutgelatine wird in der im vorigen Abschnitt (S. 1105) beschriebenen Weise hergestellt. Es kann eine mit Natriumcarbonatlösung gegen Lackmus neutralisierte Blutgelatine verwendet werden. Sehr viel zweckmäßiger ist aber eine mit Phosphatgemisch gepufferte Blutgelatine. Im allgemeinen verwendet man eine auf etwa $p_H = 7,4$ eingestellte Gelatine, für besondere Zwecke außerdem noch solche mit etwa $p_H = 6,1$, $8,4$, $10,0$.

Zum Versuch werden 3—4 cm³ der fertigen Gelatine in einer Eprouvette bei 35° verflüssigt, mit 3—4 Tropfen defibriniertem Blut versetzt und die Eprouvette in kaltes Wasser gestellt. Von der zu untersuchenden Pflanze oder Droge

wird ein Schnitt auf einen Objektträger gelegt, mit 1—2 Tropfen halberstarrter Blutgelatine bedeckt und dann ein Deckglas aufgesetzt und leicht aufgedrückt, so daß die Blutgelatine den Schnitt möglichst gleichmäßig umgibt. Dann wird das Präparat auf eine kühle Unterlage gelegt, um die Gelatine rasch zum Erstarren zu bringen.

Bei Anwesenheit von Saponin entsteht nun sofort oder nach einiger Zeit um den ganzen Schnitt oder um einzelne Partien derselben ein durchsichtiger hämolytischer Hof, der sich scharf von der übrigen undurchsichtigen Blutgelatine abhebt. Saponinzellen erzeugen nur dann einen hämolytischen Hof, wenn sie eröffnet sind, aus den intakten Zellen dialysiert das Saponin nicht oder nur sehr langsam heraus. Dies läßt sich sehr gut an einer abgezogenen Epidermis verfolgen. Dieser Umstand muß beim Studium der Lokalisation der Saponine berücksichtigt werden. Bei Achsengebilden ist es am zweckmäßigsten, die Querschnitte zu halbieren und das Auftreten der Hämolyse entlang dieser Schnittlinie zu verfolgen.

Im allgemeinen wird man das Auftreten einer Hämolysewirkung in einem pflanzlichen Schnitt auf das Vorhandensein von Saponin zurückführen dürfen, da die Zahl anderer hämolytisch wirkender Substanzen in den Pflanzen nicht sehr groß ist und sich auf bestimmte Pflanzen beschränkt. In manchen Fällen können aber doch Zweifel bestehen. Um den Saponinnachweis eindeutig zu gestalten, muß eine Bindung an Cholesterin durchgeführt werden. Ein Schnitt wird in einer Lösung von Cholesterin (in konzentriertem Alkohol, Äther oder Aceton) einige Zeit gekocht und nach dem Trocknen des Schnittes in Blutgelatine untersucht. Die Hämolyse ist jetzt verschwunden infolge Bindung des Saponins an Cholesterin. Man kann nun noch einen mit Cholesterin behandelten, inaktivierten Schnitt mit Xylol kochen, wodurch das Saponincholesterid gespalten und das Saponin wieder wirksam wird. Durch diese Versuche ist das Vorhandensein von Saponinen eindeutig erwiesen.

Die Blutgelatinenmethode zur Untersuchung von Pflanzenschnitten hat sich für zahlreiche Fragestellungen als sehr brauchbar erwiesen. Das Verfahren ermöglicht eine bessere Lokalisation in den Schnitten als die bisher üblichen Reaktionen. Der Nachweis ist sehr empfindlich und gibt in manchen Fällen auch dort noch eine Reaktion, wo der konzentrierte wäßrige Auszug der Droge im Reagensglas keine Hämolyse mehr zeigt. Infolge des geringen Materialverbrauches ist es mit dieser Methode besser als mit einem Makroverfahren möglich, an Hand von Herbarmaterial systematische Untersuchungen über die Verbreitung der Saponine im Pflanzenreich durchzuführen. Die Methode eignet sich auch für Untersuchungen über die pflanzenphysiologische Bedeutung der Saponine. Bei Verwendung von sauer, neutral und alkalisch gepufferter Gelatine kann man unter geeigneten Versuchsbedingungen Schlüsse auf das Vorhandensein von neutralen und sauren Saponinen des Typus I und II ziehen. Bezüglich Einzelheiten muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden (FISCHER [8, 9]).

g) Darstellung und quantitative Bestimmung.

Eine der größten Schwierigkeiten bei allen Arbeiten über Saponine liegt in der Beschaffung reiner, einheitlicher, unveränderter Substanzen von konstanter Zusammensetzung. Zahlreiche Widersprüche oder Unklarheiten in der Literatur sind auf diese Schwierigkeit zurückzuführen.

Die Reinigung der Saponine wird durch verschiedene Umstände erschwert. Die meisten Saponine lassen sich, wie erwähnt, nicht zur Krystallisation bringen, ferner sind ihre wäßrigen Lösungen kolloid, sie halten Mineralstoffe, Pflanzenfarbstoffe usw. mit großer Zähigkeit fest Wir besitzen häufig kein Kriterium für die Reinheit und Einheitlichkeit der Substanz, denn die meisten Saponine, namentlich die amorphen, zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt. Chemische Reaktionen zur ausreichenden Charakterisierung stehen, wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, nicht zur Verfügung. Namentlich die so häufige Verunreinigung durch Kohlehydrate läßt sich oft schwer feststellen, da durch etwas energischere Maßnahmen leicht aus dem Saponinmolekül selbst Zucker abgespalten werden kann.

Dazu kommt noch ein weiterer Umstand, der schon lange bekannt ist, aber zum Teil immer wieder übersehen wurde, zum Teil sich nicht umgehen ließ. Bei vielen der gebräuchlichen Darstellungsmethoden erleiden die Saponine mehr oder weniger tiefgehende Veränderungen, die sich in der veränderten Löslichkeit und in der Abschwächung der physiologischen Wirkungen äußern.

Aus diesem Grunde verzichtet man dort, wo es sich um Untersuchungen zur Ermittlung der Konstitution von Saponinen handelt, häufig auf die Gewinnung unveränderter Saponine, sondern trachtet gleich die leichter zu reinigenden und leichter krystallisierenden Sapogenine zu erhalten.

Da die Saponine in bezug auf Löslichkeit, Aussalzbarkeit, Fällbarkeit usw. beträchtliche Unterschiede zeigen und auch die Natur und Menge der anderen Pflanzeninhaltstoffe bei den einzelnen Saponindrogen sehr verschieden ist, läßt sich kein allgemein gültiges und stets anwendbares Verfahren zur Gewinnung der Saponine aus den Pflanzen angeben. Der richtige Weg muß für jede einzelne Saponindroge erst gesucht werden. Bei diesem Aufsuchen eines geeigneten Verfahrens macht sich aber gleich wieder der Mangel an einwandfreien chemischen Reaktionen auf Identität, Reinheit und Unversehrtheit des Saponins geltend. Denn wenn man nach irgendeinem Verfahren aus einer Pflanze ein Saponin gewonnen hat, läßt sich nicht ohne weiteres feststellen, ob es bei der Reinigung Veränderungen erlitten hat, wie groß die Substanzverluste bei der Gewinnung waren, und ob ein oder mehrere Saponine vorliegen. Mit den Darstellungsmethoden eng verknüpft ist die quantitative Bestimmung des Saponingehaltes. Die angedeuteten Schwierigkeiten machen sich bei der Gehaltsbestimmung in noch höherem Maße fühlbar. Daraus ist erklärlich, daß die Literaturangaben über den Prozentgehalt der Drogen an Saponin so unsicher und oft widersprechend sind.

Bei der *Aufsuchung eines geeigneten Weges für die Gewinnung eines unveränderten Saponins* aus einer Droge und für die quantitative Bestimmung des Saponingehaltes der Droge gehen Kofler und Dafert (36) in folgender Weise vor: die üblichen Gewinnungsverfahren werden bei der betreffenden Droge in Vorversuchen der Reihe nach durchgeprüft, dabei wird möglichst quantitativ gearbeitet und nach jeder Phase der Reinigung wird die Ausbeute mit Hilfe der Hämolyse geprüft. War kein Saponin verlorengegangen und hatte es sich nicht verändert, so durfte die hämolytische Kraft der Droge nicht abnehmen. Als Maß für die Hämolysewirkung dient die Bestimmung des hämolytischen Index, d. i. die Verdünnung, in der das Saponin oder die Droge eben noch totale Hämolyse hervorruft (über den hämolytischen Index s. Bd. IV).

Wenn sich auch kein vollständiger allgemein gültiger Gang für die Darstellung von Saponinsubstanzen angeben läßt, so gibt es doch einige Maßnahmen, die häufig mit Erfolg zur Gewinnung von Saponinen angewendet wurden. Diese sollen im folgenden besprochen werden.

Beim Behandeln der Droge mit siedendem hochprozentigem *Alkohol* gehen die Saponine in Lösung. Beim Erkalten der Lösung oder beim Einengen fällt häufig ein Teil der Saponine aus. Die so erhaltenen Saponine sind natürlich noch weitgehend verunreinigt. Die Wahl der richtigen Konzentration des Alkohols richtet sich nach den Löslichkeitsverhältnissen des Saponins. Häufig ist 96proz. Alkohol am zweckmäßigsten. Vor dem Auskochen der Droge mit Alkohol ist oft die Erschöpfung der Droge mit Äther oder Petroläther empfehlenswert zur Entfernung von Fett, Harz und Chlorophyll. Beim Arbeiten mit kleinen Drogenmengen läßt sich diese Behandlung mit Äther und dann mit Alkohol zweckmäßig nacheinander im Soxhletschen Extraktionsapparat durchführen.

Das Saponin, das nach dem Erkalten des Alkohols noch in Lösung bleibt, kann durch Zusatz eines mehrfachen Volumens *Äther* ausgefällt werden.

An Stelle von Äthylalkohol kann auch *Methylalkohol* verwendet werden, der manche Saponine besser löst. Nach BOORSMA wird der methylalkoholische Auszug auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Äther versetzt. Das ausgefallene Saponin wird mit Äther gewaschen. Dann nimmt man mit Chloroformwasser auf und dialysiert so lange, bis das Dialysat FEHLINGsche Lösung nicht mehr reduziert. Nun wird eingedampft, mit Methylalkohol aufgenommen und abermals mit Äther gefällt. Wenn Saponinsalze vorhanden sind, muß der Methylalkoholmethode noch eine Extraktion der Droge mit 50proz. Äthylalkohol folgen, damit auch die Saponinsalze herausgelöst werden.

Das aus dem Alkohol beim Erkalten sich ausscheidende Saponin setzt sich als pulveriger Niederschlag ab, erweist sich dann aber nach dem Abfiltrieren als hygroskopische Masse. Noch mehr hygroskopisch sind in der Regel die durch Äther ausgefällten Saponine. Sie kleben als schmierige Massen am Boden und an den Wänden des Gefäßes. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther kann eine weitere Reinigung durchgeführt werden. Es läßt dabei mitunter auch eine Fraktionierung erreichen, da das aus dem Alkohol beim Erkalten ausfallende und das durch Äther ausgefällte Saponin nicht identisch sind. Ebenso sind die durch verschiedene Mengen Äther aus der alkoholischen Saponinlösung gefällten Fraktionen verschieden.

Durch entsprechende Verwendung von *Alkohol und Wasser* läßt sich mitunter ebenfalls eine Fällung und Reinigung erreichen. Man gießt den möglichst konzentrierten wäßrigen Auszug langsam unter Umrühren in 96proz. Alkohol, wobei das Saponin ausfällt, oder es wird ein mit 50—70proz. Alkohol hergestellter Drogenauszug mit konzentriertem Alkohol gefällt. Bei sauren Saponinen wird der alkoholische Drogenauszug zuerst durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols befreit, dann wird auf dem Wasserbad unter Zusatz von viel Wasser der Alkohol vollständig vertrieben. Dabei fällt das wasserunlösliche Saponin allmählich aus.

Die nach irgendeinem der bisher genannten Verfahren gewonnenen Saponine enthalten neben anderen Verunreinigungen noch beträchtliche Mengen von Mineralsubstanzen. Diese lassen sich mit Hilfe der *Dialyse* entfernen. Die einfache Dialyse in einem Dialysierschlauch, einer Hülse usw. liefert wenig befriedigende Ergebnisse, weil die Saponinlösungen nicht nur Farbstoffe, sondern auch Mineralsubstanzen mit großer Kraft festhalten. Daher ist die Dialyse sehr langwierig, es besteht die Gefahr bakterieller Zersetzung, und die Resultate sind wenig zufriedenstellend.

Viel bessere Resultate gibt die *Elektrodialyse.* Mit ihrer Hilfe ist es möglich, den Aschengehalt der Saponine von mehreren Prozenten in wenigen Stunden auf einige hundertstel Prozent herabzudrücken (KOFLER und DAFERT [36]). Zur Reinigung saurer Saponine mit Hilfe der Elektrodialyse bringt man das Saponin mit Hilfe von Natronlauge in wäßrige Lösung; im Laufe der Dialyse scheidet sich dann das Saponin als Niederschlag aus. Dabei ist es zweckmäßig, durch einen Rührer für ständige Bewegung zu sorgen, damit das ausfallende Saponin keine Mineralsubstanzen einschließt (KOFLER [34]).

Durch Kombination der Verwendung von Alkohol, Äther, Wasser und der Reinigung mit Hilfe der Elektrodialyse gelingt es in manchen Fällen, aus den Drogen sehr reine unveränderte Saponine zu erhalten.

Es stehen aber noch eine Reihe weiterer Verfahren zur Verfügung.

Die Saponine können durch Bleisalze aus ihren Lösungen ausgefällt werden. Darauf beruht das von KOBERT zur Trennung von „sauren" und „neutralen" Saponinen benutzte *Bleiverfahren.* Beim Versetzen der wäßrigen Drogenauszüge mit Bleizuckerlösung fallen nach KOBERT (28) die sauren Saponine aus, die neutralen bleiben in Lösung und können

nach dem Abfiltrieren mit Bleiessiglösung ausgefällt werden. In sehr seltenen Fällen bedarf es noch einer dritten Fällung mit ammoniakalischem Bleiessig, oder das Saponin ist überhaupt nicht durch Blei fällbar. Es wurde schon früher erwähnt, daß wiederholt Abweichungen im Verhalten der neutralen und sauren Saponine gegenüber Bleizucker und Bleiessiglösung beobachtet wurden. Ebenso wurde schon darauf hingewiesen, daß es sich bei diesen Fällungen nicht immer um chemische Verbindungen der Saponine handelt. Das Zerlegen der Bleiniederschläge erfolgt nach Aufschwemmen in Wasser durch Schwefelwasserstoff, oder man fällt den größten Teil des Bleies mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert und fällt den Rest mit Schwefelwasserstoff.

Die Bleimethode ist im allgemeinen nicht zu empfehlen; sie arbeitet meist mit großen Verlusten und liefert häufig verhältnismäßig dunkel gefärbte Saponine.

In manchen Fällen läßt sich durch Behandeln mit *Bleihydroxyd* eine Reinigung erzielen. Das Saponin wird in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, filtriert und im Filtrat das in Lösung gegangene Blei durch Kohlensäure und durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Heißgesättigte *Bariumhydroxydlösung* erzeugt in wäßrigen Drogenauszügen einen Niederschlag, welcher das Saponin als Barytverbindung enthält. Dieser Niederschlag ist in Barytwasser unlöslich und kann daher mit letzterem ausgewaschen werden. Die Zerlegung des Niederschlages erfolgt mittels Kohlensäure und verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Abfiltrieren des Bariumcarbonates gewinnt man das Saponin durch Eindampfen der wäßrigen Lösung meist als weiße oder wenig gefärbte Substanz. Dieses sog. Barytverfahren ist einfach und führt rasch zu reinen Produkten. Es hat aber den großen Nachteil, daß dabei die physiologische Wirkung der Saponine weitgehend beeinträchtigt oder ganz aufgehoben wird.

Weniger eingreifend als die Behandlung mit Bariumhydroxyd ist die Verwendung von *Magnesiumoxyd*. Der wäßrige Drogenauszug wird mit Magnesiumoxyd versetzt und zur Trockne eingedampft. Schonender ist es jedoch, die wäßrigen Auszüge bis zur Sirupkonsistenz einzudampfen, die konzentrierte Lösung in das Magnesiumoxyd zu gießen und den entstandenen Brei auf dem Wasserbad zu trocknen. Der gepulverte Trockenrückstand wird mit heißem Äthyl- oder Methylalkohol ausgekocht. Statt des Magnesiumoxyds kann auch frisch gefälltes Magnesiumoxydhydrat verwendet werden. Die Wirkung der Magnesiamethode beruht vor allem darauf, daß vorhandene Gerbstoffe, saure Farbstoffe usw. vom Magnesiumoxyd gebunden werden und in Alkohol nicht in Lösung gehen. Es bleibt aber auch ein beträchtlicher Teil des Saponins im Magnesiumoxyd zurück.

Die *Methode des Aussalzens* aus wäßriger Lösung durch Zusatz von Ammoniumsulfat oder Magnesiumsulfat läßt sich nur bei einzelnen Saponinen anwenden. Die Entfernung des Salzes aus dem Saponinniederschlag erfolgt am besten durch Auflösen in Wasser und Elektrodialyse.

Saponinlösungen lassen sich mitunter durch *Tierkohle* entfärben. Wäßrige Lösungen sind hierzu ungeeignet, weil die Tierkohle schwer aus der Lösung zu entfernen ist. Diese Schwierigkeit entfällt in alkoholischen Lösungen. Man verwendet dabei so viel Tierkohle als eben notwendig ist, um die Lösung zu entfärben.

Bei manchen Saponinen bewährt sich eine *Fällung mit Cholesterin*. Die alkoholische Saponin- und Cholesterinlösung wird heiß zusammengegossen und mehrere Stunden stehengelassen. Der Niederschlag wird nach dem Waschen mit kaltem Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler mit Xylol gekocht, wobei das Saponin-Cholesterid gesprengt und das Cholesterin vom Xylol gelöst wird. Diese Art der Reinigung ist sehr wirksam, stößt aber nicht selten auf Schwierigkeiten. Diese liegen häufig in der schweren Löslichkeit der Saponine in konzentriertem Alkohol. Das Cholesterin ist in verdünntem Alkohol schwer

löslich; bringt man also die alkoholische Cholesterinlösung mit einer Lösung von Saponin in verdünntem Alkohol zusammen, so bildet sich ein Niederschlag, der zum größten Teil aus Cholesterin besteht. Allerdings reißt das ausfallende Cholesterin häufig auch den größten Teil des Saponins mit. Dort, wo sich wirklich ein Saponin-Cholesterid bildet, muß häufig 20 Stunden und noch länger mit Xylol gekocht werden, um das Saponin in Freiheit zu setzen. Trotzdem lohnt es sich, die Cholesterinfällung zu versuchen.

Eine *quantitative Saponinbestimmung* kommt in Betracht bei Rohstoffen, also bei Drogen, bei Rohsaponinen des Handels, bei Nahrungs- und Genußmitteln, Arzneigemischen, Waschmitteln und anderen technischen Produkten. Es ergeben sich aber schon aus den vorausgehenden Ausführungen die Schwierigkeiten, die einer quantitativen Saponinbestimmung entgegenstehen. Nur in seltenen Fällen besteht die Möglichkeit, eine solche mit annähernder Genauigkeit durchzuführen.

Von älteren Autoren wurde häufig die sog. Barytmethode herangezogen. Die Droge wird bis zur Erschöpfung mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volumen eingedampft, in der Hitze mit Alkohol versetzt und heiß filtriert. Der Filterrückstand wird dreimal mit Alkohol ausgekocht, heiß filtriert und die Filtrate mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird nochmals filtriert, und mit gesättigtem Barytwasser im Überschuß versetzt. Der ausgeschiedene Saponinbaryt wird auf einem Filter gesammelt, mit Barytwasser gewaschen und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Wägung ergibt nach Abzug des Filtergewichtes die Menge des Saponinbaryts. Der Saponinbaryt wird samt dem Filter verkohlt und so lange geglüht, bis die Asche weiß ist. Sie wird nach dem Erkalten gewogen und ihr Gewicht von dem des Saponinbaryts in Abzug gebracht. Die Differenz ergibt die Menge des Saponins. Schon CHRISTOPHSON und besonders KRUSKAL machen auf den Fehler aufmerksam, der dadurch entsteht, daß sich beim Glühen Bariumhydroxyd neben Bariumcarbonat bildet. DRAGENDORFF rechnet das Bariumcarbonat in Bariumoxyd um und zieht dieses vom Saponinbaryt ab. Die Methode muß aber wohl noch größere Fehlerquellen haben. Man weiß z. B. nicht, wie groß die Verluste an Saponin beim Fällen mit Barytwasser und beim Auswaschen des Saponinbaryts sind. Umgekehrt können je nach der Droge unter Umständen auch andere Pflanzenstoffe durch das Barytwasser gefällt werden.

Die Magnesiamethode ergibt ebenfalls für quantitative Zwecke keine befriedigenden Resultate. Eine noch schlechtere Ausbeute liefert die Bleimethode.

Besser eignet sich zur Orientierung über den Saponingehalt einer Droge in manchen Fällen das oben beschriebene schonende Arbeiten mit Wasser, Alkohol und Äther.

Bisweilen läßt sich eine quantitative Bestimmung der Saponine durch Titration der Zucker vor und nach der Inversion der Saponine durchführen.

Zur Ermittlung des Saponingehaltes eines Rohsaponins bestimmt KORSAKOW das *Sapogenin*. Das Rohsaponin wird in 3proz. Schwefelsäure gelöst und durch einstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 105° hydrolysiert. Das abgeschiedene Sapogenin wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, dann in absolutem Alkohol gelöst und der Verdunstungsrückstand zur Wägung gebracht. Eine gewisse Gewähr für Genauigkeit bietet dieses Vorgehen nur dann, wenn das betreffende reine Saponin zur vergleichsweisen Bestimmung des Saponingehaltes zur Verfügung steht.

Eine bessere Orientierung über den Saponingehalt von Drogen und Rohprodukten ermöglicht in manchen Fällen die Hämolyse. Wie in Bd. IV in dem Kapitel über Biologische Methoden der Analyse zu erörtern sein wird, ist die hämolytische Methode einer Reihe von Fehlerquellen ausgesetzt. Trotzdem ist die Hämolyse bei sorgfältigem Arbeiten vorläufig noch den chemischen Methoden nicht nur für den qualitativen Nachweis, sondern auch für die quantitative Bestimmung von Saponinen überlegen.

h) Saponingehalt der Pflanzen.

Bei der Unzuverlässigkeit der quantitativen Saponinbestimmungsmethoden ist es klar, daß die Literaturangaben über den Saponingehalt von Pflanzen und Drogen keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben können. Die folgende Übersicht kann daher nur ganz allgemein zur Orientierung über die für einige Saponinpflanzen angenommenen Werte dienen. Die Tabelle stammt von BLAU und wurde von KOFLER (33) durch einige neuere Literaturangaben erweitert. Die Angaben über den außerordentlich hohen Saponingehalt des Fruchtfleisches und der Samen von Sapindus utilis bedürfen einer Nachprüfung.

Pflanze	Saponinmenge %	In welchem Pflanzenteil	Nach welchem Autor
Acacia concinna	5	Fruchtfleisch	WEIL
Acacia concinna rugata .	4	Hülse	WEIL
Acacia concinna var. . .	2	Rinde	WEIL
Aegiceras maius	1	Rinde	WEISS
Aesculus hippocastanum	13	Samen	E. LAVES
Aesculus hippocastanum	10	Kotyledonen	WEIL
Agrostemma Githago . .	6,17	Samen	KRUSKAL unter KOBERT
Arum maculatum . . .	0,1	Blatt und Wurzel	CHANLIAGNET
Balanites Roxburghii . .	7,2	Fruchtfleisch	WEIL
Barringtonia Vrisei . . .	8	Samen	WEIL
Camellia theifera	0,05	Samen	WEIL
Camellia theifera	10	Samen	WEIL
Camellia theifera	4	Wurzel	WEIL
Cereus gummosus . . .	24	ganze Pflanze	HEYL
Chamaelirium luteum .	9,52	Wurzel	KRUSKAL
Gypsophila paniculata .	20	Wurzel	KOFLER und DAFERT
Illipe latifolia	9,5	Kotyledonen	WEIL
Lychnis flos cuculi . . .	0,2	Wurzel	SÜSS
Njuju (Deutsch-Ostafrika)	10,5	Frucht und Same	SCHAER
Panax repens	20,8	Rhizom	ROSENTHALER
Polygala Senega	2,4	Wurzel	CHRISTOPHSON
Polygala tenuifolia . . .	0,7	Wurzel	REUTER
Polyscias nodosa	5,81	Blätter	VAN DER HAAR
Primula officinalis . . .	5	Rhizom und Wurzeln	KOFLER
Quillaja saponaria . . .	8,7	Rinde	CHRISTOPHSON
Trillium pendulum . . .	4,86	Rhizom	REID
Samuela carnerosana . . .	10	Früchte	BLACH und KELLY
Sapindus Mukorossi . .	10,5	Fruchtfleisch	WEIL
Sapindus saponaria . . .	6,13	Fruchtfleisch	KRUSKAL
Sapindus saponaria . . .	6,17	Rinde	PEKOLT
Sapindus trifoliatus . . .	4,5	Früchte	WATT
Sapindus utilis	50	Fruchtfleisch	GASTINE
Sapindus utilis	68,5	Samen	GASTINE
Saponaria officinalis . . .	5,09	Wurzel	CHRISTOPHSON
Sarsaparilla-Drogen . . .	1,32—3,29	Wurzel	OTTEN
Smilax aspera	0,61	Wurzel	MARQUIS
Yucca gloriosa	8—10	—	ABOTT
Verbascum sinuatum . . .	6,13	Früchte	ROSENTHALER

i) Biologische Eigenschaften.

Die auffallendsten biologischen Eigenschaften der Saponine wurden schon im ersten Kapitel bei der Begriffsbestimmung kurz erwähnt. Die hämolytische Wirkung der Saponine wurde wegen ihrer Brauchbarkeit für den Nachweis von Saponinen oben genauer besprochen.

Die Giftwirkung saponinhaltiger Pflanzen auf *Fische* und die Anwendung dieser Wirkung beim Fischfang war schon im Altertum bekannt.

Die älteste diesbezügliche Stelle findet sich bei ARISTOTELES (Historia animalum). Unabhängig voneinander kamen auch die Völker Afrikas, Nord- und Südamerikas sowie Asiens auf rein empirischem Wege dazu, eine ganze Anzahl saponinhaltiger Pflanzen ausfindig zu machen und halten an dieser Art des Fischfangs noch heute fest. Saponine sind deshalb zum Fangen von Fischen besonders geeignet, weil die Fische genießbar bleiben, da sie praktisch nichts von den Saponinen aufnehmen. Im Interesse der Fischerei ist naturgemäß die Verwendung von Saponinen ebenso wie die anderer Fischgifte verboten.

Intravenös eingespritzt wirken Saponine schon in kleinen Dosen (einige Milligramm je Kilogramm Tier) tödlich. Nach den kleinsten tödlichen Dosen erfolgt der Tod der Tiere erst nach einigen Tagen. Die unmittelbare Todesursache ist nicht bekannt; sicher ist, daß es sich dabei nicht um eine intravitale Hämolyse handelt.

Bei *innerlicher* Verabreichung dagegen werden sehr viel größere Saponindosen ohne Vergiftungserscheinungen vertragen. Die geringe Giftigkeit von oral verabreichten Saponinen ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß sie die intakte Darmwand nicht oder nur in sehr geringen Mengen zu passieren vermögen, zum Teil darauf, daß die Saponine von den Darmfermenten hydrolytisch gespalten werden.

Die Frage, ob kleine Saponinmengen bei lange dauernder Zufuhr Schädigungen hervorrufen, beansprucht auch praktisches Interesse, weil Saponine als Schaumerzeugungsmittel zu manchen Nahrungs- und Genußmitteln, z. B. orientalischen Zuckerwaren und Brauselimonaden, zugesetzt werden. Der früher und in manchen Ländern noch heute übliche, allzu strenge Standpunkt der Lebensmittelgesetzgebung ist sicher unberechtigt.

In manchen, in Europa und anderen Ländern in großen Mengen als *Nahrungs-* und *Futtermittel* verwendeten, Pflanzen finden sich Saponine. Hierzu gehört die *Zucker-* und *Futterrübe* und viele *Spinatsorten*. Die saponinreichen Samen der *Reismelde*, Chenopodium Quinoa, bilden in Chile und Peru das Hauptnahrungsmittel für Millionen von Menschen. Die süßen Früchte von Samuela carnerosana, die in Mexiko wie Datteln oder Feigen gegessen werden, enthalten 10% Saponin. Die im Orient in großen Mengen genossene *Halwa*, der sog. türkische Honig, wird unter Zusatz von Abkochungen der levantinischen Seifenwurzel hergestellt. Hier liegt also ein seit Jahrhunderten durchgeführter Versuch der oralen Saponinzufuhr vor, ohne daß je über eine schädigende Wirkung berichtet wurde. Dabei ist zu beachten, daß sich in der Halwa dasselbe Saponin findet wie in dem sozusagen klassischen Saponin pur. albiss. MERCK, das, wie erwähnt, ebenfalls aus der levantinischen Seifenwurzel hergestellt wird.

Eine der interessantesten Eigenschaften der Saponine ist ihre *resorptionsfördernde* Wirkung. Saponine sind imstande, einzelne Arzneimittel, Gifte und normale Bestandteile der Nahrung vom Darm aus leichter resorbierbar zu machen. Diese Tatsache wurde zuerst für Strophanthin und Digitoxin festgestellt (KOFLER und KAUREK [39]). In Froschversuchen wird die Wirksamkeit von oral verabreichtem Digitoxin oder Strophanthin auf das 50- bzw. 33fache gesteigert, wenn gleichzeitig eine kleine, an sich unschädliche Dosis (0,5—1% der letalen) Saponin verabreicht wird. Eine resorptionsfördernde Wirkung der Saponine konnte ferner in Tierversuchen bei Curare, Magnesiumsulfat, Ferrosalzen und in Versuchen am Menschen bei Calciumsalzen, Aspirin und Hypophysenpräparaten nachgewiesen werden. Die resorptionsfördernde Wirkung der Saponine ist zweifellos auch von Bedeutung für die Beurteilung saponinhaltiger Nahrungs- und Arzneimittel (KOFLER [42]).

Spezieller Teil.

Bekanntere Saponine einzelner Pflanzenspecies.

Bei dem zur Verfügung stehenden beschränkten Raum ist es nicht möglich, alle in der Literatur erwähnten Saponine zu besprechen. Es wurden daher vor allem jene ausgewählt, die ein theoretisches oder praktisches Interesse beanspruchen können und über die eingehendere neuere Untersuchungen vorliegen. Eine Aufzählung möglichst aller Saponine und der dazugehörigen Literatur findet sich in meiner Monographie der Saponine.

1. Digitonin.

Die Substanz, die in der älteren Literatur und im Handel als Digitonin bezeichnet wird, ist in den meisten Fällen kein einheitlicher Körper. Daraus erklären sich viele Widersprüche und Unklarheiten. Aus dem Digitalinum germanicum gewann SCHMIEDEBERG ein amorphes, wasserlösliches Digitonin, KILIANI dagegen ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Digitonin. KRAFT und CLOETTA machten einen strengen Unterschied zwischen diesen beiden Substanzen und nannten das KILIANIsche Präparat Digitonin, das SCHMIEDEBERGsche Digitsaponin. KILIANI und KOBERT betonten, daß das Digitonin von SCHMIEDEBERG und das Digitsaponin von KRAFT zwei verschiedene Körper seien. Die Untersuchung des Digitonins bietet deshalb so große Schwierigkeiten, weil es sich trotz seines großen Krystallisationsvermögens nur sehr schwer von den anderen Glucosiden vollständig befreien läßt und weil es an einfachen Erkennungsmerkmalen für die Reinheit und Einheitlichkeit fehlt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes kommt nicht in Betracht, weil das Digitonin beim Erhitzen eine allmähliche Zersetzung erleidet. Das Drehungsvermögen und die elementare Zusammensetzung sind deshalb wenig charakteristisch, weil auch andere Digitalissaponine ähnliche Werte liefern wie das Digitonin. Nach diesen Überlegungen halten WINDAUS und WEIL (53) die mikroskopische Untersuchung der Krystalle zum Nachweis von Verunreinigungen noch am ehesten brauchbar, wobei das Ergebnis auch hier unsicher ist wegen der Möglichkeit der Bildung von Mischkrystallen.

Nach den Untersuchungen sowohl von KILIANI als auch von WINDAUS und seinen Mitarbeitern sind in Digitalis purpurea folgende Saponine zu unterscheiden: Digitonin, Gitonin und noch ein (oder vielleicht auch mehrere) noch unbekanntes Saponin. Die meisten Untersuchungen über Digitalissaponine gehen von den Samen oder dem aus diesen hergestellten Digitalinum germanicum aus, es ist aber nicht sicher, ob alle bei den Digitalissamen erhaltenen Ergebnisse auch für die Blätter zutreffen.

Zur Gewinnung von Digitonin wurden im Laufe der Zeit verschiedene Vorschläge gemacht. CLOETTA löst Digitalinum germanicum in 90proz. Alkohol und fällt mit Äther. PANZER extrahiert gepulverte Digitalisblätter mit einer heißen alkoholischen Cholesterinlösung.

Ein schön krystallisiertes Digitonin erhält man nach KILIANI (27) in folgender Weise: man löst in einer Schale unter Umrühren und eventuell gelindem Erwärmen einen Teil Digitalinum germanicum in 4 Teilen Wasser und gibt unter Umrühren 0,8 Teile 95proz. Alkohol und auf je 100 g Digitalinum germanicum 10 cm³ Amylalkohol zu und läßt 24 Stunden ruhig stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle von rohem Digitonin werden unter Vermeidung von Schaumbildung scharf abgenutscht und mit möglichst wenig eines Gemisches von 9 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol ausgewaschen. Die Masse wird auf Ton ausgebreitet und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an rohem Digitonin beträgt etwa 44%. Zur weiteren Reinigung wird das Rohdigitonin in 10 Teilen kochendem 50proz. Alkohol vollständig gelöst und 24 Stunden stehengelassen. Dabei bildet sich eine an der Wand festliegende, körnig gallertige Kruste (*A*). Sobald sich einige Nadeln oder Wärzchen von Digitonin zeigen, gießt man die Lösung sogleich in einen Kolben und läßt 2—3 Tage ruhig stehen, bis eine reichliche Krystallisation (*B*) begonnen hat. Nach abermaligem Stehenlassen von

3—4 Tagen, wobei ein öfteres Umschwenken notwendig ist, saugt man die Krystallisation (*B*) ab und wäscht sie mit 50proz. Alkohol. Man erhält auf diese Weise schön krystallisiertes Digitonin. Aus der eingedampften Mutterlauge gewinnt man durch Krystallisation aus 50proz. Alkohol abermals eine körnige Kruste (*C*) und Digitonin und endlich aus der Mutterlauge durch Zusatz von Äther noch die letzten Reste von Körnern (*D*) und Digitonin.

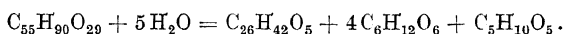
Zur Gewinnung des Gitonins werden die körnigen Krusten *A*, *C* und D in vakuumtrockenem Zustand in heißem 60proz. Methylalkohol gelöst, worauf beim Erkalten das Gitonin auskrystallisiert.

Das nach dem Verfahren von KILIANI (27) erhaltene Digitonin ist zwar schön krystallisiert, aber nach WINDAUS (62) noch mit Gitonin verunreinigt. Zur vollständigen Reinigung wird aus dem Digitonin mit Wasser von nicht über 85° eine 5proz. Lösung hergestellt und zu dieser nach dem Erkalten Äther im Überschuß hinzugefügt. Dieser Vorgang wird 2—3mal wiederholt.

Das Digitalinum germanicum enthält 27% Digitonin und Gitonin und außerdem durch Cholesterin nicht fällbare Saponine. Im Digitonin des Handels sind etwa 70—80% Digitonin, 10—20% Gitonin und 5—15% andere Saponine vorhanden (WINDAUS).

Das Digitonin bildet farblose Nadeln oder dichte, weiße, warzenförmige Gebilde, die bei 225° zu sintern beginnen und bei 235° unter beginnender Zersetzung erweichen. $[\alpha]_D = -54{,}3^0$ in Methylalkohol. Das Digitonin ist unlöslich in Wasser, löslich in 20—21 Teilen Methylalkohol. Das Molekulargewicht berechnete WINDAUS aus dem Digitonincholesterid mit 1158. Die Formel ist wahrscheinlich $C_{55}H_{90}O_{29}$ (WINDAUS).

Bei der Hydrolyse zerfällt das Digitonin in Digitogenin $C_{26}H_{42}O_5$, 4 Mol. Hexose und 1 Mol. Pentose:

$$C_{55}H_{90}O_{29} + 5\,H_2O = C_{26}H_{42}O_5 + 4\,C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5\,.$$

Die entstehenden Hexosen sind d-Glucose und d-Galaktose, die Pentose l-Xylose (KILIANI [27]). Das Digitonin dürfte ein zweifaches Milchzuckerglucosid sein (KILIANI).

Das krystallisierte Digitogenin erhielt KILIANI durch Spaltung des Digitonins mit alkoholischer Salzsäure. Ein praktischer Weg zur Gewinnung von reinem Digitogenin führt nach WINDAUS und WILLERDING (67) über das Triacetylderivat, da man aus einem nur wenig mit Gitogenin verunreinigten Digitogenin ohne Schwierigkeiten ein ganz reines Triacetylderivat erhält, das sich zu reinem Digitogenin verseifen läßt. Dem Digitogenin kommt nach WINDAUS die Formel $C_{26}H_{42}O_5$ zu. Es ist ein neutraler gesättigter Körper und enthält drei sekundäre Alkoholgruppen, die an hydrierten Ringen stehen, und zwar zwei in demselben Ring in α-Stellung zueinander, die dritte in einem Nachbarring. Das Digitogenin besitzt weder eine Lactongruppe noch eine Methoxylgruppe; auch Aldehyd- und Ketongruppen sind nicht nachweisbar. Vermutlich sind die beiden anderen Sauerstoffatome oxydartig gebunden. Im Vakuum destilliert das Digitogenin unzersetzt.

Das Digitogenin und ebenso das Gitogenin hat 8 Atome Wasserstoff weniger als die entsprechende Verbindung der Paraffinreihe, es müssen also im Molekül vier hydrierte Ringe enthalten sein und der zugrunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff muß die Formel $C_{26}H_{46}$ besitzen. Hierdurch wird das Digitogenin und das Gitogenin in die Nähe des Cholesterins (Sitosterins) gerückt: die den beiden Sterinen zugrunde liegenden gesättigten Kohlenwasserstoffe (Cholestan und Sitostan) besitzen die Formel $C_{27}H_{48}$, sie enthalten ebenfalls ein System von vier hydrierten Ringen und erscheinen als die nächst höheren Homologen

des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{46}$, des Grundkohlenwasserstoffs des Digitogenins und des Gitogenins. WINDAUS (62, 63) vermutet daher in diesen beiden Sapogeninen Umwandlungsprodukte der Sterine. WINDAUS wies außerdem Beziehungen der beiden Sapogenine zu den Geninen der Herzglucoside nach (Digitoxin, Strophanthin usw.).

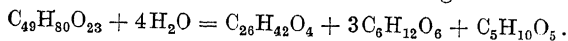
Durch kalte Chromsäurelösung wird das Digitogenin leicht angegriffen und zu Digitogensäure $C_{26}H_{38}O_7$ oxydiert. Durch Kochen mit Alkalien wird die Digitogensäure in die isomere Digitosäure verwandelt. Beide Substanzen, Digitogensäure und Digitosäure geben bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat die dreibasische Oxydigitogensäure $C_{26}H_{38}O_9$. Digitosäure ist nach WINDAUS eine Ketodicarbonsäure von der Formel $C_{26}H_{38}O_7$, sie enthält noch drei hydrierte Ringe, zwei Carboxylgruppen, eine Ketogruppe und zwei oxydartig gebundene Sauerstoffatome. Bei der Oxydation der Digitosäure mit Salpetersäure entsteht eine schön krystallisierte Säure, die vier Kohlenstoffatome weniger enthält als das Ausgangsmaterial und der Formel $C_{22}H_{31}O_{10}N$ entspricht; sie gibt einen krystallisierten Dimethylester und ist zweibasisch. Die Oxydigitogensäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure eine krystallisierte Säure von der Formel $C_{21}H_{21}O_{11}N$, die dreibasisch ist und einen krystallisierten Trimethylester bildet. Bei der Oxydation der Digitogensäure mit heißer Chromsäurelösung entstehen drei Säuren, eine Pentadicarbonsäure $C_{26}H_{38(36)}O_{12}$, eine Tricarbonsäure $C_{26}H_{36}O_9$ und α-Methylglutarsäure. Die Säure $C_{26}H_{36}O_9$ wird schon mit kalter Chromsäurelösung aus Digitogensäure gebildet.

Über die Deutung des Reaktionsverlaufes müssen die Originalarbeiten von WINDAUS und seinen Mitarbeitern eingesehen werden (WINDAUS und WILLERDING [67], WINDAUS und SHAH [69]).

2. Gitonin und andere Digitalissaponine.

Gitonin ist ein zweites Saponin aus Digitalis purpurea. Zur Gewinnung löst man nach WINDAUS und SCHNECKENBURGER Digitonin MERCK in heißem 95proz. Alkohol und läßt mehrere Wochen geschützt vor Verdunstung stehen. Dabei scheiden sich reichliche Mengen amorpher Körper aus, die abgesaugt und zur weiteren Reinigung aus wenig heißem 50proz. Alkohol umgelöst werden. Das Gitonin fällt dabei in weißen, amorphen Kugeln aus. Gitonin läßt sich aus Digitalinum germanicum neben Digitonin nach dem KILIANIschen Verfahren auch krystallisiert gewinnen. Die bei der Reinigung des Digitonins (s. dort) gewonnenen Krusten löst man in heißem 60proz. Methylalkohol und erhält nach dem Abkühlen das Gitonin in Form kleiner derber, warzenförmig gruppierter Säulen. $[\alpha]_D^{20} = -50{,}69^0$ in Pyridin. Gitonin ist schwer löslich in Wasser und Äthylalkohol, unlöslich in Aceton und Äther. In Methylalkohol löst sich wasserfreies Gitonin im Verhältnis 1 : 40 noch nicht ganz, während sich wasserfreies Digitonin in 1 : 20—21 löst.

Die wahrscheinlichste Formel des Gitonins ist $C_{49}H_{80}O_{23}$. Die hydrolytische Spaltung verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung

$$C_{49}H_{80}O_{23} + 4\,H_2O = C_{26}H_{42}O_4 + 3\,C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5\,.$$

Unter den Spaltungsprodukten wies KILIANI (27) Galaktose nach. Das Gitogenin bildet schmale weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 271—272° und entspricht der Formel $C_{26}H_{42}O_4$. Das Gitogenin ist, wie erwähnt, dem Digitogenin sehr ähnlich. Es besitzt dieselbe Zahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen und unterscheidet sich nur durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms.

Das Gitogenin ist ein zweiwertiger Alkohol und besitzt vermutlich ebenso wie das Digitogenin zwei oxydartig gebundene Sauerstoffatome. Die beiden Hydroxylgruppen

stehen in demselben Ring und zueinander in α-Stellung. Gitogenin wird durch kalte Chromsäurelösung zu der Dicarbonsäure Gitogeninsäure oxydiert. Bei der Oxydation des Gitogenins mit Salpetersäure werden 4 Kohlenstoffatome aus der Seitenkette abgespalten und eine Lacton-dicarbonsäure $C_{22}H_{32}O_6$ gebildet; diese läßt sich über ein Brenzderivat $C_{21}H_{30}O_3$ in ein gesättigtes Oxylacton $C_{21}H_{32}O_3$ überführen (WINDAUS und LINSERT [65]). Dieses Oxylacton gehört in dieselbe homologe Reihe wie das Hexa-hydro-digitaligenin $C_{24}H_{38}O_3$ und wie das dem Cymarigenin zugrunde liegende Oxylacton $C_{23}H_{36}O_3$. Das Gitogenin enthält dieselbe Anzahl hydrierte Ringe wie das Digitaligenin und Digitoxigenin und es erscheint nach WINDAUS (63) möglich, daß sowohl in den Herzgiften wie in den Saponinen der Digitalispflanze dasselbe tetracyclische System vorliegt und daß die Genine der beiden Reihen sich vor allem durch die Länge der Seitenkette und die Bindungsweise der Sauerstoffatome in derselben unterscheiden: die Genine der Herzgifte sind ungesättigte Oxylactone, die Genine der neutralen Saponine sind gesättigte Oxy-oxydo-verbindungen.

Gitogenin findet sich in freiem Zustand auch in den Digitalisblättern.

Außer dem Digitonin und Gitonin sind in der Digitalispflanze noch andere Saponine vorhanden. Dieselben konnten bisher noch nicht als solche gefaßt werden, doch gelang es, sie durch charakteristische Abbauprodukte nachzuweisen.

WINDAUS und seine Mitarbeiter (WINDAUS und LINSERT [65]) konnten nämlich in den Oxydationsprodukten des Digitogenins aus Rohdigitonin neutrale Produkte nachweisen, aus denen sich in geringer Menge ein schön krystallisierter Stoff vom Schmelzpunkt 228° und der Formel $C_{26}H_{38}O_4$ isolieren ließ. WINDAUS vermutet in diesem Stoff das Oxydationsprodukt eines zweiwertigen Alkohols $C_{26}H_{42}O_4$, der mit dem Gitogenin isomer ist und die beiden Hydroxylgruppen nicht in α-Stellung enthält. Bei der Oxydation von ganz reinem Digitogenin und Gitogenin bildet sich dieser Körper nicht. Außerdem konnte unter den Agluconen der Digitalissaponine ein einwertiger Alkohol $C_{26}H_{42}O_3$ aufgefunden werden.

3. α-Hederin.

Die ältere Literatur über Hederin findet sich in der Dissertation von VAN DER HAAR (10, 12) zusammengestellt und besprochen. Erst VAN DER HAAR gelang es, aus den Blättern von Hedera Helix ein einheitliches, krystallisiertes Glucosid zu erhalten, das er als α-Hederin bezeichnete und in mehreren Arbeiten erfolgreich weiter untersuchte. Neuerdings befaßten sich auch JACOBS (15) und Mitarbeiter (20a, 20b, 21), RUZICKA und VEEN (51) und WINTERSTEIN und Mitarbeiter (72, 73) mit dem Hederin bzw. dem Hederagenin.

In den Efeublättern finden sich nach VAN DER HAAR in Wasser lösliche Glucoside, die er als Δ-Glucoside bezeichnet; ferner in Wasser praktisch unlösliche Glucoside, die aus amorphen γ-Glucosiden, aus krystallinischen β-Hederaglucosiden und aus α-Hederin bestehen. Werden gepulverte Efeublätter mit Wasser ausgezogen, so lösen sich die Δ-Glucoside. Wurde nun das mit Wasser völlig ausgezogene Blattpulver wieder getrocknet, so ließen sich die übrigen Glucoside mit 95proz. Alkohol vollständig ausziehen. Die β- und γ-Hederaglucoside, die den weitaus größten Teil der Hederaglucoside bilden, wurden von VAN DER HAAR nicht weiter untersucht und nicht rein dargestellt. Das aus diesem Glucosidgemisch gewonnene Hederagenin erwies sich jedoch als identisch mit dem α-Hederagenin und diente als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Substanz.

Die Reindarstellung des α-Hederins wurde von VAN DER HAAR auf folgendem Wege erreicht. Die gepulverten Blätter wurden mit Wasser ausgezogen, wodurch unter anderem die Δ-Glucoside entfernt wurden. Dann wurde mit 95proz. Alkohol extrahiert, der Alkohol zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Petroläther, Äther und Aceton gewaschen. Nun wurde aus Aceton und Wasser umkrystallisiert, bis das Glucosid einen Schmelzpunkt von 233° hat. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser wurde der Schmelzpunkt 248° erreicht. Endlich wurde aus absolutem Alkohol und Petroläther nochmals umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt 256—257° erreicht ist.

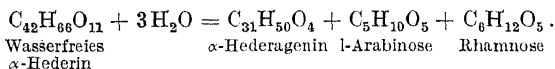
Das α-Hederin ist sodann als ein einheitlicher Körper zu betrachten, weil es aus Methylalkoholwasser und aus Acetonwasser mit konstantem Schmelzpunkt 256—257° auskrystallisiert.

Das α-Hederin krystallisiert aus diesen Flüssigkeiten in farblosen feinen Nädelchen. Es ist in Wasser und Petroläther praktisch unlöslich, löslich dagegen in Äthyl- und Methylalkohol, Pyridin, Eisessig und Aceton; in Äther ist es schwer löslich. α-Hederin löst sich in sehr verdünnter Kalilauge und in verdünnter Kaliumcarbonatlösung zu einer farblosen, klaren, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es die charakteristische Saponinreaktion.

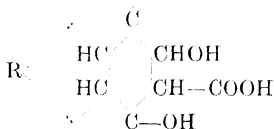
α-Hederin ist durch Cholesterin und andere Sterine nicht fällbar. Im Capillarstreifen wird es von der Cholesterinschranke nur teilweise zurückgehalten (KOFLER, FISCHER und NEVESELY [38]). Trotz dieser sehr geringen Affinität zum Cholesterin ist die Hämolysewirkung des Hederins eine sehr starke.

Bei der Hämolyse folgt das α-Hederin dem Typus II. Der hämolytische Index gegenüber Rinderblut ist bei $p_H = 5{,}9$ über $1:1000000$.

Die wahrscheinliche Formel ist $C_{42}H_{66}O_{11} \cdot \alpha_D^{10} = -9{,}68^0$ (in Alkohol). α-Hederin ist eine Tetraoxy-oxymethyl-monocarbonsäure. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure entsteht 65,8% α-Hederagenin und ca. 16,8% Arabinose und 21% Rhamnose nach der Gleichung

$$\underset{\text{Wasserfreies α-Hederin}}{C_{42}H_{66}O_{11}} + 3\,H_2O = \underset{\text{α-Hederagenin}}{C_{31}H_{50}O_4} + \underset{\text{l-Arabinose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}\,.$$

Das reine α-Hederagenin hat den Schmelzpunkt 327—329°. Es krystallisiert rhombisch. Es ist praktisch unlöslich in Wasser; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, in Alkohol etwas besser, in Pyridin leicht. Molekulargewicht 416, die wahrscheinlichste Formel ist $C_{31}H_{50}O_4 \cdot \alpha_D^{9} = -81{,}2$ (in Pyridin). α-Hederagenin gibt die typische Schwefelsäurereaktion wie das α-Hederin. Es gibt gut krystallisierende Na- und K-Verbindungen und läßt sich in absolut-methylalkoholischer Lösung mit NaOH und Phenolphthalein titrieren. α-Hederagenin ist eine Dioxy-monocarbonsäure, $C_{30}H_{47}(OH)_2COOH$. Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome wird das α-Hederagenin in Stoffe von der Formel eines Sesquiterpens zerlegt.

Bei der Oxydation des Hederagenins mit alkalischer Permanganatlösung entsteht die Hederagenolsäure von der Formel $C_{28}H_{45}OH(COOH)_2$. Die Hederagenolsäure schäumt in Wasser, besonders als Natriumsalz, stark beim Schütteln und wirkt stark hämolytisch und zeigt hierin Ähnlichkeit mit den Säuren, die DIELS und ABDERHALDEN und WINDAUS bei der Oxydation des Cholesterins erhielten. Die Hederagenolsäure liefert bei der Essigsäureanhydridbehandlung nach der BLANCschen Methode das cyclische Keton Hederagenon. Bei der Oxydation von Hederagenin mit einer für ein Atom O nötigen Menge Chromsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine Ketomonocarbonsäure, die Hederagenonsäure. Das α-Hederagenin besitzt das Skelet der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure. VAN DER HAAR (14) nimmt als Formel des α-Hederagenins an:

```
            C
   HC           CHOH
R
   HC           CH—COOH
            C—OH
```

Die vier Sauerstoffe des Hederagenins sind nach VAN DER HAAR über 3 C Atomen in Vicinalstellung an demselben Ring verteilt. Im Einklang mit der Annahme einer tertiären Hydroxylgruppe, die der Carboxylgruppe benachbart ist, steht nach VAN DER HAAR die von ihm beim Hederagenin festgestellte sterische Behinderung.

JACOBS nimmt an der Nachbarstelle der sekundären Alkoholgruppe im Gegensatz zu VAN DER HAAR nicht die Carboxylgruppe, sondern eine primäre Alkoholgruppe an. Nach JACOBS ferner WINTERSTEIN und MEYER (74) ist das Hederagenin identisch mit dem Sapogenin des Saponins der Früchte von Sapindus saponaria und anderer Sapindus-Arten.

Nach WINTERSTEIN und WIEGAND (73) besitzt das Hederagenin entgegen der bisher herrschenden Meinung nicht sechs, sondern nur fünf Ringe. Es ist eine einfach ungesättigte, pentacyclische Dioxy-monocarbonsäure. Die Doppelbindung liegt in $\beta\gamma$- oder $\gamma\delta$-Stellung zum Carboxyl.

JAKOBS und FLECK (21) stellten aus Hederageninmethylester durch Oxydation zu dem Keton $C_{31}H_{48}O_3$ Hedragonsäuremethylester und durch Reduktion desselben den Hedraganmethylester dar, der sich bei der Dehydrierung ganz analog wie das β-Amyrin verhält. Es ist also anzunehmen, daß beide Verbindungen eine nahe verwandte Konstitution besitzen. Decarboxyliertes Hederagenin ist nach WINTERSTEIN und STEIN (72) mit dem zu den Sterinen zu zählenden Betulin $C_{30}H_{48}(OH)_2$ zwar nicht identisch, aber nach allen Eigenschaften nahe verwandt.

4. Sapindussaponin.

Alle bisher untersuchten Sapindusarten enthalten Saponine. Unter Sapindussaponin schlechtweg ist das Saponin aus den Früchten von Sapindus saponaria gemeint; früher wurde auch der Name Sapindussapotoxin gebraucht. Identisch damit ist nach KOBERT das Saponin von Sapindus Mukorossi GAERTNER. Die Saponine der meisten andern Sapindusarten sind diesbezüglich noch zu wenig untersucht. Das Sapindussaponin ist ein weißes Pulver, das in Wasser und warmen Äthyl- und Methylalkohol leicht löslich ist. Bei der Bromierung in methylalkoholischer Lösung entsteht ein Bromsaponin, das die hämolytische Wirkung vollständig und die Wirkung auf Fische teilweise eingebüßt hat. Durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder Wasserstoffsuperoxyd lassen sich Prosapogenine gewinnen, die nur noch Pentosen enthalten (WINTERSTEIN [57]).

Das Endsapogenin von Sapindus saponaria, Sapindus Mukorossi und Sapindus Rarak ist identisch mit dem Hederagenin (JACOBS [20a], WINTERSTEIN und MEYER [74]).

5. Polysciassaponin.

Polysciassaponine wurden von VAN DER HAAR (10, 12) aus den Blättern von Polyscias nodosa FORST gewonnen. Die Darstellung erfolgte durch Extraktion mit Methylalkohol, Fällen mit Äther, Dialyse der wäßrigen Lösung, nochmaliges Fällen aus der methylalkoholischen Lösung und schließlich Reinigung über Magnesiumoxyd. Das Polysciassaponin besteht wahrscheinlich aus vier Homologen, die den Formeln $C_{22}H_{36}O_{10}$ — $C_{25}H_{42}O_{10}$ entsprechen. Sie sind weiße völlig aschefreie Stoffe, konnten aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sie sind leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, verdünntem Äthylalkohol, weniger leicht in konzentriertem Alkohol und leicht in Eisessig, schwer oder nahezu unlöslich in Äther, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung schäumt beim Schütteln stark; die Grenze liegt bei 1 : 40000. Aus wäßriger Lösung sind sie durch Ammoniumsulfat ausfällbar.

Bei der Hydrolyse entsteht rund 35% Sapogenin, 33% l-Arabinose und 37,6% d-Glucose. Aus dem Saponingemisch konnte ein krystallisiertes Sapogenin mit dem Schmelzpunkt 324° gewonnen werden. Die Formel ist $C_{26}H_{44}O_4$. Es besteht große Ähnlichkeit mit dem α-Hederagenin.

Die quantitative Bestimmung der Saponine durch Titration der Zucker vor und nach der Inversion der Saponine ergab für die untersuchten Blätter einen Saponingehalt von 5,81% (VAN DER HAAR).

6. Quillajasäure und Sapotoxin.

Aus Cortex Quillajae, der Rinde von Quillaja Saponaria Mol. stellten KOBERT (22) und seine Schüler mit Hilfe der Bleimethode ein saures Saponin, die Quillajasäure und ein neutrales, das Sapotoxin dar. Der Saponingehalt der Rinde beträgt 8—10%. Chemisch reine einheitliche Quillajasaponine scheinen aber weder KOBERT noch andere Autoren in Händen gehabt zu haben. Bei eigenen Versuchen zeigte es sich, daß die Gewinnung und Trennung der beiden Saponine nach den Angaben KOBERTS auf Schwierigkeiten stößt.

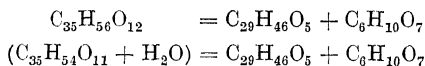
Die Quillajasäure ist nach KOBERT in Wasser und in Alkohol löslich, sie reagiert deutlich sauer. Durch Ammoniumsulfat wird die Quillajasäure aus wäßriger Lösung ausgefällt, eine Eigenschaft, die zur Trennung vom Sapotoxin herangezogen werden kann.

Die Bezeichnung Sapotoxin wurde von KOBERT gewählt, um anzudeuten, daß es sich um das giftigere der beiden Quillajasaponine handle. Dieses Beispiel wurde später bei der Benennung der Saponine aus einigen anderen Drogen nachgeahmt, so daß es dann notwendig wurde, der Bezeichnung Sapotoxin den Pflanzennamen beizufügen, z. B. Quillajasapotoxin, Agrostemmasapotoxin. Diese Gepflogenheit wurde jedoch bald wieder aufgegeben und es blieb nur für einige wenige Saponine die Bezeichnung Sapotoxin erhalten. Wenn von Sapotoxin schlechtweg die Rede ist, meint man in der Regel das Quillajasapotoxin.

Das Quillajasapotoxin ist in Wasser löslich, in konzentriertem Alkohol schwerer löslich als Quillajasäure. Sapotoxin reagiert neutral und wird durch Ammoniumsulfat nicht gefällt. Neutrales Bleiacetat fällt aus der Lösung eines Gemisches beider Substanzen nur die Quillajasäure, während Bleiessig beide fällt. Die physiologischen Wirkungen des Sapotoxins sind nicht größer als die vieler anderer Saponine.

Bei vorsichtiger Spaltung von mehrmals umgefälltem Saponin Sthamer, einem Handelssaponin aus Quillajarinde, erhielten WINDAUS, HAMPE und RABE (64) ein Prosapogenin, das schneeweiße Nadeln bildet und bei 206—207° unter Zersetzung schmilzt. Das Prosapogenin stellt höchstwahrscheinlich eine zweibasische Säure von der Formel $C_{35}H_{56}O_{12}$ dar und enthält vermutlich Glucuronsäure oder Galakturonsäure.

Das Endsapogenin, das bei energischer Spaltung entsteht, krystallisiert nach der Reinigung über ein Kaliumsalz sehr schön; es schmilzt bei 294° unter Zersetzung und stellt eine einbasische Säure mit der Formel $C_{29}H_{46}O_5$ dar. Die Spaltung des Prosapogenins verläuft vermutlich nach folgender Gleichung

$$C_{35}H_{56}O_{12} = C_{29}H_{46}O_5 + C_6H_{10}O_7$$
$$(C_{35}H_{54}O_{11} + H_2O) = C_{29}H_{46}O_5 + C_6H_{10}O_7$$

Aus dem Endsapogenin wurden eine Anzahl Derivate hergestellt, die die angenommene Formel bestätigten. Eine Doppelbindung ist nicht nachweisbar. WINDAUS und Mitarbeiter kommen zu dem Schluß, daß das Sapogenin aus der Quillajasäure eine Dioxy-oxo-carbonsäure von der Formel $C_{29}H_{46}O_5$ darstellt; der Kohlenwasserstoff, der ihr entspricht, hat dann die Formel $C_{29}H_{50}$ und muß in seinem Molekül fünf hydrierte Ringe enthalten. WINDAUS weist auf die ziemlich nahe chemische Verwandtschaft des Quillajaendsapogenins mit dem Hederagenin, Gypsophilasapogenin und Araligenin hin.

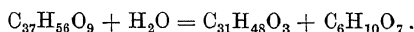
Für eine nahe Verwandtschaft mit anderen Sapogeninen spricht auch die Beobachtung von RUZICKA und VAN VEEN, daß bei der Selendehydrierung des Quillajaendsapogenins ebenso wie bei mehreren anderen Sapogeninen Sapotalin, ein Trimethylnaphthalin, entsteht (s. S. 1102).

7. Saponin der Zuckerrübe.

Die Darstellung des Saponins kann aus ausgelaugten Zuckerrübenschnitzeln durch Ausziehen mit Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Reinigung durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln erfolgen (REHORST [47]). VAN DER HAAR (15) ging zur Gewinnung des Saponins vom Schaum der Absatzgruben einer Zuckerfabrik aus. Die Ausbeute aus den lufttrockenen Schnitzeln war bei REHORST etwa 0,5% Saponin, das ein weißes, fast aschefreies Pulver bildet und den Schmelzpunkt 214—216° und die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -31,1^0$ zeigte. 1 g braucht zur Neutralisation 31,05 cm^3 n/10 Natronlauge. Das Saponin ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther schwer löslich und kann durch stufenweises Ausäthern in Fraktionen mit merklich verschiedenen physikalischen Eigenschaften nicht zerlegt werden. Das Saponin aus Futterrüben zeigt die gleichen physikalischen Eigenschaften. Das Zuckerrübensaponin wirkt stark hämolytisch. Bei eigenen Versuchen folgte das Futterrübensaponin bei der Hämolyse dem Typus II, ebenso verhalten sich auch andere Chenopodiaceensaponine. Durch Cholesterin wird das Saponin nicht gefällt und die Hämolysewirkung nicht aufgehoben.

Nach VAN DER HAAR enthält die Zuckerrübe mehr als ein Saponin, darunter ein in Äther lösliches Saponin.

REHORST nimmt von seinem Zuckerrübensaponin die Formel $C_{37}H_{56}O_9$ an und vermutet zwei freie Carboxylgruppen. Bei der Hydrolyse erhielt er 30% d-Glucuronsäure und 68,67% Sapogenin. Die Spaltung erfolgte nach der Gleichung (REHORST).

$$C_{37}H_{56}O_9 + H_2O = C_{31}H_{48}O_3 + C_6H_{10}O_7 .$$

Das Sapogenin läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und hat nach REHORST den Schmelzpunkt 301—302° (unkorr.), nach RUZICKA und VAN VEEN (51) 305—307° und die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -78,82^0$. Das Zuckerrübensapogenin ist identisch mit der Rübenharzsäure der früheren Autoren. Als Formel nimmt REHORST $C_{31}H_{48}O_3$, VAN DER HAAR $C_{31}H_{50}O_2$, WEDEKIND und SCHICKE $C_{30}H_{48}O_3$ an. Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome erhielt VAN DER HAAR ähnliche Produkte, wie er sie auch für andere Saponine nachgewiesen hatte (s. S. 1101).

Nach VAN DER HAAR ist das Zuckerrübensapogenin eine Monooxycarbonsäure, bei der das Hydroxyl der Carboxylgruppe nicht acetylierbar ist. Das Zuckerrübensapogenin ist identisch mit dem Guajacsapogenin, mit dem Oleanol und mit dem Caryophyllin und stellt demnach ein Glucosid eines phytosterinartigen Körpers dar. Bei der Dehydrierung mit Selen entsteht ein Trimethylnaphthalin, das Sapotalin (RUZICKA und VAN VEEN, vgl. S. 1102).

8. Cyclamin.

Das Cyclamin ist ein krystallisiertes Saponin, das aus Cyclamen europaeum gewonnen wurde und vielleicht auch in andern Arten der Gattung Cyclamen vorkommt. Die Substanz wurde ursprünglich von ihrem Entdecker SALADIN als Arthanitin bezeichnet. Eine neuere Untersuchung über das Cyclamin wurde von DAFERT (5) durchgeführt. Dort findet sich auch eine zusammenfassende Besprechung der früheren Literatur.

Zur Gewinnung werden nach DAFERT (5) die geschälten gepulverten Knollen von Cyclamen europaeum dreimal hintereinander je 1—2 Stunden lang mit der fünffachen Menge 90proz. Alkohols im kochenden Wasserbad extrahiert. Jedesmal filtriert man noch heiß durch eine Nutsche und preßt das Extraktionsgut möglichst vollständig aus. Aus den ursprünglichen und den auf ein Viertel oder ein Achtel eingeengten Filtraten scheidet sich nach 2—3tägigem Stehen in der

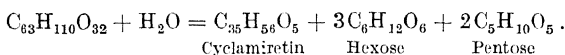
Kälte ein Rohsaponin in einer Ausbeute von insgesamt etwa 15,5% der Droge aus. Es können auch die frischen zerkleinerten Knollen mit 96proz. Alkohol extrahiert werden. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Rohsaponin aus nicht mehr als der unbedingt notwendigen Menge 70proz. Alkohol und dann 6—7mal aus höherprozentigem (88—90%) Alkohol um. Zur vollständigen Reinigung krystallisiert man noch 2—3mal aus 80proz. Alkohol um, wobei sich das Cyclamin in schönen Rosetten an der Gefäßwand absetzt.

Das so gewonnene Cyclamin stellt ein weißes Pulver dar, das sich leicht in verdünntem Alkohol, Essigsäure, Alkalien, schwerer in Äther, Aceton und Essigäther und gar nicht in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Benzin usw. löst. In konzentriertem Alkohol ist Cyclamin auch in der Hitze nur wenig löslich. In Wasser ist Cyclamin in der Hitze gut löslich, doch werden solche Lösungen in der Kälte trübe und bei hoher Konzentration dick. Versetzt man eine heißgesättigte Lösung in 70proz. Alkohol mit Wasser, so trübt sie sich und erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren und Trocknen bei 100—110° im Vakuum erhielt DAFERT ein Cyclamin mit folgenden Eigenschaften: Schmelzpunkt 251—253°, $[\alpha]_D^{20} = -22^0$ (in Pyridin), Aschegehalt 0,02—0,1%, hämolytischer Index mit Rattenblut 1 : 640000, Schaumzahl (nach KOFLER) 1 : 14300.

Das Cyclamin krystallisiert aus verdünntem Alkohol (65—90%) in Form von Krystallgarben und Sternchen. Die Krystallisation aus 80proz. Alkohol besteht aus kreisrunden Anhäufungen von Krystallnädelchen, die bei langsamer Abscheidung mit freien Augen sichtbar sind.

Auf Grund der Analyse eines Cholesterids nimmt WINDAUS für das Cyclamin die Formel $C_{36}H_{56}O_{18}$ an. Nach DAFERT ist die wahrscheinliche Formel des Cyclamins $C_{63}H_{110}O_{32}$.

Die Hydrolyse des Cyclamins verläuft nach der Gleichung

$$C_{63}H_{110}O_{32} + H_2O = \underset{\text{Cyclamiretin}}{C_{35}H_{56}O_5} + \underset{\text{Hexose}}{3\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Pentose}}{2\,C_5H_{10}O_5}.$$

Die Hexose ist d-Glucose, die Pentose l-Arabinose. Das Cyclamiretin wurde von DAFERT krystallisiert erhalten, doch war die Abscheidung in Form von Krystallen nicht unter allen Umständen zu erzielen. Das Cyclamiretin ist leicht löslich in absolutem und konzentriertem Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol und Essigäther. Schmelzpunkt 231°. Wahrscheinlichste Formel $C_{35}H_{56}O_5$.

Das Cyclamiretin enthält nach DAFERT und FETTINGER (6) zwei Hydroxyl- und eine Carbonylgruppe, während die beiden restlichen Sauerstoffatome wahrscheinlich oxydartig gebunden sind. Für den entsprechenden Grundkohlenwasserstoff ergäbe sich danach die Formel $C_{35}H_{62}$. Die Differenz von acht Wasserstoffatomen gegenüber einer gesättigten Verbindung $C_{35}H_{70}$ zeigt vier hydrierte Ringe an. In dieser Tatsache und in der Anwesenheit einer Doppelbindung, die sich, wie das Ergebnis der Ozonisierung andeutet, in einem Ringsystem befindet, sehen DAFERT und FETTINGER einen Hinweis auf den im Cholesterin (Phytosterin) befindlichen Vierringkomplex mit einer Doppelbindung im Sinne der WINDAUSschen Formulierung. Die Oxydation mit Perhydrol liefert neben einer anderen unbekannten Säure eine Säure $C_{19}H_{28}O_7$, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sehr stark an Abietinsäure $C_{19}H_{26}O_2$ erinnert.

Bei der Dehydrierung mit Selen erhielten RUZICKA und VAN VEEN (51) aus dem Cyclamiretin ebenso wie aus einigen anderen Sapogeninen ein Trimethylnaphthalin, das sie als Sapotalin bezeichnen (vgl. S. 1102).

9. Gypsophilasaponin.

Die im Handel als weiße, levantinische, ungarische, orientalische usw. Seifenwurzel bezeichnete Droge stammt von Gypsophila Arrostii, Gypsophila paniculata und vielleicht noch von anderen Arten der Gattung Gypsophila. TSCHIRCH (55) versteht unter Rad. Saponariae alba die Wurzeln von Melandrium und bezeichnet die Wurzeln von Gypsophila als Rad. Saponariae magnalba. Einzelne Autoren gingen bei ihren Untersuchungen nicht von der Droge selbst aus, sondern vom Saponin pur. albiss. MERCK, das nach Angabe der Fabrik aus levantinischer Seifenwurzel hergestellt wird. Bei der Beurteilung von Widersprüchen in der Literatur ist daher unter anderem auch der Umstand zu berücksichtigen, daß das Ausgangsmaterial wohl nicht in allen Fällen von derselben Pflanzenart stammte.

Das Saponin der weißen Seifenwurzel wurde schon wiederholt untersucht, unter anderen von ROSENTHALER und STRÖM, KOFLER und DAFERT (36), ferner KARRER, FIORINI, WIDMER und LIER (23), KARRER und LIER (24), VAN DER HAAR. Bei den genannten Autoren findet sich auch die ältere Literatur zusammengefaßt.

Die Saponine der weißen Seifenwurzel führten im Laufe der Zeit verschiedene Namen: Struthiin, Saponin der weißen Seifenwurzel, Sapotoxin der levantinischen Seifenwurzel, Saponalbin und Methylsaponalbin, Gypsophilasaponin. Dementsprechend wurden auch die Sapogenine verschieden benannt. KARRER und Mitarbeiter schlagen neben Gypsophilasapogenin auch die Bezeichnung Albsapogenin, VAN DER HAAR (16) Gypsogenin vor.

Der Saponingehalt der Droge wird zwischen 6% und 20% angegeben. Gypsophilasaponin kann als weißes Pulver gewonnen werden, das in Wasser leicht löslich ist, in Alkohol um so schwieriger, je konzentrierter er ist.

Nach VAN DER HAAR finden sich im Gypsophilasaponin freie Saponine neben ihren Ca- und Mg-Verbindungen. Das freie Saponin reagiert in Wasser auf Lackmus sauer, auf Kongopapier neutral. Sie liefern bei der Hydrolyse dasselbe Sapogenin und dieselben Zuckerspaltlinge. Ein weitmöglichst gereinigtes, freies Saponin bestand nach VAN DER HAAR aus 7,2% Wasser, 0,2% Asche, 12,2% l-Arabinose, 22,2% Rhamnosehydrat, 13,2% d-Glucose, 17,3% d-Galaktose und 21,8% Sapogenin. d-Mannose, Xylose und Aldehydsäuren kommen nicht vor, d-Fructose in ganz kleiner Menge, wohl als Verunreinigung.

Das Gypsophilasaponin krystallisiert aus Alkohol in langen, oft rosettenförmig vereinigten Nadeln, Schmelzpunkt 273—274°. Formel $C_{28}H_{44}O_4$. Bisher wurde mit Sicherheit eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe nachgewiesen.

10. Saponine aus Aralia montana.

In Aralia montana BL. finden sich nach VAN DER HAAR (17) drei Saponine zum Teil in freiem Zustand, zum Teil als Magnesiumsalz. Mit Methylalkohol sind nur die freien Saponine extrahierbar; das Magnesiumsalz ist erst durch eine nachfolgende Behandlung mit 50proz. Äthylalkohol erhältlich. Bei der Hydrolyse spalten sich die Saponine sehr schwer in l-Arabinose, eine Methylpentose, d-Glucose, d-Galaktose, d-Galakturonsäure und in Sapogenin. Aus dem Saponingemisch konnte VAN DER HAAR das Araligenin, ein weißes, chemisch reines, schön krystallisiertes Sapogenin mit dem Schmelzpunkt 275° abscheiden. Es hat die Formel $C_{25}H_{40}(OH)(COOH)$ und zeigt (in Pyridinalkohol) $[\alpha]_D = +71°$. Das Araligenin gibt die LIEBERMANNsche Cholestolreaktion. Das Araligenin enthält eine Hydroxylgruppe, die infolge der sterischen Hinderung durch die freie Carboxylgruppe nach der gewöhnlichen Acetylierungsmethode nicht acetyliert werden kann. Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome erhielt VAN DER HAAR die gleichen Produkte wie beim Hederagenin und mehreren anderen Sapogeninen (s. S. 1101).

11. Äscin.

Für die Saponine von Aesculus Hippacastanum L. wurden und werden verschiedene Namen gebraucht: Roßkastaniensaponin, Aesculussaponin, Argyräscin, Aphrodäscin, Teläscin, Äsculinsäure und Äsculininsäure. Neuere Untersuchungen über diese Saponine stammen von MASSON (44), ROSSHARD, WINTERSTEIN (70) und VAN DER HAAR (18), die auch die ältere Literatur zusammenstellen. Nach MASSON lassen sich aus der geschälten Roßkastanie mindestens zwei Saponine gewinnen, „Acide esculique“ ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Alkalien löslich; „Acide esculinique“ ist in Wasser und Alkohol löslich. Beide Saponine werden von Bleiessiglösung, nicht aber von Bleizuckerlösung gefällt. Die Äsculinsäure und Äsculininsäure MASSONS stellen aber noch keine ganz reinen, einheitlichen Stoffe dar. Da außerdem der Name Äsculinsäure von BLAU schon früher für das Saponingemisch gebraucht wurde, verdient zur Vermeidung von Verwirrung der Vorschlag VAN DER HAARS Beachtung, wonach das Saponingemisch als Äscin zu bezeichnen wäre und von einem in Wasser löslichen und in Wasser unlöslichem Äscin zu sprechen sei. Frische Roßkastanien enthalten nach WINTERSTEIN und BLAU 14,9% Saponin.

Das Äscin ist ein amorphes Saponingemisch, das schwer hydrolisierbar ist. Die Literaturangaben, die über eine besonders leicht Hydrolysierbarkeit berichten, sind wohl darauf zurückzuführen, daß Prosapogenine für Endsapogenine angesehen wurden. Bei der vollständigen Spaltung entstehen 46,2% Sapogenine, 23% d-Glucose, 4,8% Pentose, 4,2% Methylpentose, 2,24% d-Galaktose, 10% d-Glucuronsäure und 3,4% Essigsäure.

Das Äscigenin krystallisiert mit wenig Krystallalkohol und etwa 2 Mol. Krystallwasser (VAN DER HAAR). Sein Schmelzpunkt ist 310—311°, sein optisches Drehungsvermögen (in Eisessig) $[\alpha]_D = +35{,}28^0$. Das Äscigenin gibt die LIEBERMANNsche Cholestolprobe, die SALKOWSKY-HESSEsche Reaktion und mit Schwefelsäure die allgemeine Sapogenin- und Saponinreaktion. Es gibt ein krystallinisches Bromsubstitutionsprodukt, dessen Schmelzpunkt 167—175° beträgt. Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome verhält sich das Äscigenin genau so wie die anderen von VAN DER HAAR diesbezüglich untersuchten Sapogenine.

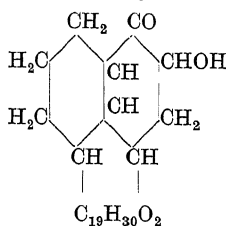
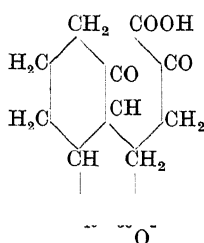
WINTERSTEIN (75) konnte für das Äscigenin die Formel $C_{35}H_{58}O_7$ wahrscheinlich machen. Es ist ein schwer verseifbarer Tiglinsäureester eines sechswertigen Alkohols oder ein α-Methyl-β-oxybuttersäureester eines fünfwertigen Alkohols. Unter Annahme des Vorhandenseins einer Doppelbindung ist Äscigenin aus fünf Ringen aufgebaut (WINTERSTEIN [75]). Bei der Selendehydrierung des Äscigenins erhielten RUZICKA und VAN VEEN (51) Sapotalin, ein Trimethylnaphthalin (vgl. S. 1102).

12. Agrostemmasaponine.

Für das oder die Saponine aus den Samen von Agrostemma Githago L. wurden die Bezeichnungen Agrostemmin und gleichbedeutend damit Githagin gebraucht. Später unterschied man dann Agrostemmasapotoxin und Agrostemmasäure, eine Unterscheidung, die sich im wesentlichen auf das verschiedene Verhalten gegen Bleiacetat gründet. Beide Saponine sind in Wasser löslich. In reinem, einheitlichen Zustand wurden die beiden Saponine bisher nicht erhalten, und daher ist die Berechtigung dieser Unterscheidung nicht erwiesen. Die Menge des Saponins in den Kornradesamen wird mit 5—6% angegeben. Bei der Spaltung entsteht neben Sapogenin im wesentlichen Glucuronsäure oder eine ihr isomere Säure (WEDEKIND und KRECKE [56]).

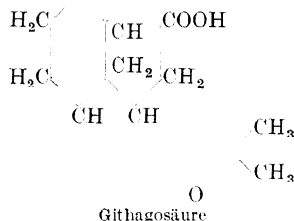
Das völlig zuckerfreie krystallisierte Sapogenin wurde von WEDEKIND und KRECKE als Githagin bezeichnet. Das reine Githagin schmilzt unter Gelbfärbung

und Zersetzung bei 297°. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton und Essigester leicht löslich, schwer löslich in wäßrigem Alkohol und verdünntem Eisessig. Im Hochvakuum ist es unzersetzt sublimierbar, wenn man die Temperatur nicht über 260° steigen läßt, andernfalls zersetzt es sich unter Bildung eines gelben Glases. Das Githagin entspricht der Formel $C_{28}H_{44}O_4$ und ist nach WEDEKIND und SCHICKE (57) ein Oxy-oxolacton.

Bei der Oxydation des Githagins mit Chromsäure entsteht unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen Githaginsäure, $C_{29}H_{42}O_6$, eine Diketolactonmonocarbonsäure. Ihre Bildung ist nach WEDEKIND und SCHICKE so zu deuten, daß im Githagenin die Alkohol- oder die Ketogruppe in Nachbarstellung zu einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom steht, welches zwei Ringen gemeinsam ist. Unter Ringsprengung entsteht aus einer dieser Gruppen das Carboxyl, während das tertiär gebundene Kohlenstoffatom in die Ketogruppe übergeht.

Githagenin Githaginsäure

Das von früheren Autoren als „Sapogenin" bezeichnete Spaltungsprodukt war nach WEDEKIND und KRECKE (46) ein Prosapogenin, das als Githagin bezeichnet und für das die Formel $C_{34}H_{54}O_{11}$ wahrscheinlich gemacht wird.

Bei der Reinigung des Githagins erhielten WEDEKIND und SCHICKE (57) einen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 346° schmolz. Der Kohlenstoff- und Wassergehalt war niedriger als der des Githagins. Der Körper besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das von KARRER (22) beschriebene, bei 326° schmelzende Absapogenin.

Durch Oxydation des Githagenins mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung erhielten WEDEKIND und SCHICKE (58) eine neue Säure, die Githagosäure, die ein Kohlenstoffatom weniger als das Githagenin enthält und bei der Analyse auf die Formel $C_{28}H_{44}O_5$ stimmende Werte ergab. Auf Grund ihrer Untersuchungen können WEDEKIND und SCHICKE (58) den Übergang des Githagenins in die Githagosäure folgendermaßen formulieren:

Githagenin Githagosäure

WEDEKIND und SCHICKE weisen auf die Ähnlichkeit des Githagins mit dem Sapogenin aus Camellia japonica und dem Endsapogenin der Quillajasäure hin. Das von AOYAMA aus Camellia japonica isolierte Sapogenin von der Formel $C_{29}H_{44}O_5$ enthält wie das Githagin eine Ketogruppe und einen Lactonring und unterscheidet sich von ihm nur durch den Mehrgehalt einer Hydroxylgruppe. Man könnte also das Sapogenin der Camellia japonica als ein Githagin auffassen, in dem ein Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist. Denkt man sich

den Lactonring des Githagins zur Oxysäure aufgespalten, so kommt man zu einer Dioxy-oxo-monocarbonsäure der Zusammensetzung $C_{29}H_{46}O_5$, die dem von WINDAUS und Mitarbeitern näher untersuchtem Endsapogenin der Quillajasäure isomer ist. Die drei genannten Sapogenine kann man sich abgeleitet denken von einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{29}H_{50}$, der in seinem Molekül fünf hydrierte Ringe enthalten muß.

13. Pseudophönixsaponin.

In den Fruchtkernen von Pseudophoenix vinifera BECCARI finden sich Saponine teils in freiem Zustand, teils gebunden an Calcium und Magnesium (VAN DER HAAR [11]). Diese Saponine sind weder durch neutrales noch durch basisches Bleiacetat fällbar, sondern erst durch basisches Bleiacetat + Ammoniak. Die totale Hydrolyse gelingt nur schwer, dabei entstehen 24,4% Rhamnose, 19% d-Fructose, 1,5% d-Galaktose und ungefähr 40% Sapogenine. Die Sapogenine sind teils amorph, teils krystallisiert. Aus den krystallisierten Sapogeninen konnten zwei Individuen isoliert werden. Das eine Sapogenin schmilzt über 328°, das andere bei 215—216°. Das letztere hat die Formel $C_{20}H_{32}O$ und ist ein Körper von phytosterinartiger Natur. Diese Sapogenine zeigen andererseits auch Beziehungen zu den Terpenen.

14. Senegasaponine.

Bei den Saponinen von Polygala Senega L. unterschied KOBERT und seine Schüler nach dem Verhalten bei der Bleimethode Polygalasäure und Senegin.

Nach DAFERT und KALMAN (7) enthält die Senegawurzel jedoch nur ein einziges, und zwar ein neutrales Saponin, das Senegin, in einer Menge von etwa 10%. Die Elementaranalyse ergab C 52,29% und H 7,17%. Bei der Hydrolyse wurde Glucose (41,09%), Methylpentose (11,12%), Arabinose (11,06%) und ein Sapogenin festgestellt, das sich mit dem von WEDEKIND und KRECKE (56) hergestellten und untersuchten identisch erwies.

Aus dem von der Firma E. Merck hergestellten Senegin gewannen WEDEKIND und KRECKE (56) ein Endsapogenin, das sie als Seneginin oder Senegeninsäure bezeichnen. Das Senegenin bildet schneeweiße Nädelchen, die bei 272° nicht ganz scharf schmelzen. Als Formel wird $C_{26}H_{44}O_6$ vorgeschlagen. Auf Grund der vorliegenden Versuche sind zwei alkoholische Hydroxylgruppen und zwei Carboxylgruppen vorhanden, so daß die Formel aufzulösen ist in $C_{24}H_{40}(OH)_3(COOH)_2 \cdot [\alpha]_D$ in Alkohol $= +38{,}26°$.

Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome erhielt VAN DER HAAR beim Senegin ebenso wie bei mehreren anderen Saponinen Terpene (s. S. 1101).

15. Saponine der Sarsaparillawurzel.

Als Radix Sarsaparillae bezeichnen die Arzneibücher die Wurzeln mehrerer mittel- und südamerikanischer Smilaxarten. Im Handel wird je nach dem Ausfuhrhafen zwischen Honduras-, Vera-Cruz-, Jamaika- usw. Sarsaparilla unterschieden. In der älteren Literatur wurden die Saponine als Parillin und Smilacin, Smilasaponin, Sarsaponin bezeichnet. POWER und SALWAY beschrieben ein Sarsaponin von der Formel $C_{44}H_{56}O_{20}$, das aus Alkohol mit $7\,H_2O$ in Form farbloser Nadeln krystallisiert. $[\alpha]_D = -48{,}5°$, in wäßriger Lösung. Das Sarsaponin zerfällt bei der Hydrolyse in 3 Mol. Glucose und Sapogenin von der Formel $C_{26}H_{42}O_3$.

KAUFMANN und FUCHS (26) konnten keine krystallisierten Saponine erhalten. Sie unterscheiden ein Saponin A, das in absolutem Alkohol löslich und frei von anorganischen Begleitstoffen ist und ein Saponin B, das in absolutem Alkohol

unlöslich ist und ein an Aluminium, Magnesium und Calcium gebundenes Saponin darstellt, wobei es sich möglicherweise um nicht dialysierbare Adsorptionsverbindungen handelt. KAUFMANN und FUCHS nehmen in der Wurzel primär vorhandene, krystallisierbare Glucoside an, die durch partielle fermentative Spaltung zu amorphen Sekundärglucosiden abgebaut werden. Mit der leichten Spaltbarkeit dieser Saponine stehen vielleicht unsere eigenen Beobachtungen in Zusammenhang, daß die Sarsaparillaauszüge schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine wesentliche Änderung der Hämolysewirkung zeigen. Im Hydrolysat der Sarsaparillasaponine konnten KAUFMANN und FUCHS neben Glucose noch Pentosen nachweisen und Galakturonsäure wahrscheinlich machen. Das Sapogenin war identisch mit dem von POWER und SALWAY beschriebenen Produkt. Auf Grund des Acetyl- und Benzoylderivates muß in dem Sapogenin eine freie alkoholische Hydroxylgruppe enthalten sein. Für die beiden anderen Sauerstoffatome wird eine schwer lösbare Brückenbindung angenommen. Analyse und Molekulargewicht weisen auf ein Dipenten hin. Nach RUZICKA und VAN VEEN (51) liefert das Sarsapogenin, das mit dem Parigenin identisch ist, bei der Selendehydrierung ein Trimethyl-naphthalin, das Sapotalin (vgl. S. 1102).

16. Primulasäure.

Primula officinalis L. enthält namentlich in der Wurzel ein saures Saponin, die *Primulasäure* (KOFLER [34]). In der älteren Literatur wird ein krystallisiertes Primulin angegeben, das zeitweise mit dem Cyclamin identifiziert wurde. MASSON beschreibt ein amorphes Saponin als „Acide primulique".

Zur Gewinnung der krystallisierten Primulasäure werden nach KOFLER die grobgepulverten Wurzelstöcke und Wurzeln von Primula officinalis mit 70 proz. Alkohol heiß extrahiert. Die Auszüge werden eingeengt, mit Wasser versetzt und der Alkohol ganz vertrieben. Der entstandene Niederschlag wird in 70 proz. Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und abermals mit Wasser gefällt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Elektrodialyse einer mit Alkalilauge hergestellten Lösung und Umkrystallisieren aus Alkohol.

Die Handelsdroge Radix Primulae ist für die Gewinnung der Primulasäure in der Regel nicht brauchbar, da sie hauptsächlich aus Primula elatior besteht. Möglicherweise ist die Lakurasosäure aus Primula Sieboldii Morr. mit der Primulasäure identisch (YANAGISAWA und TAKASHIMA). In der Pflanze liegt das Saponin wahrscheinlich in einer anderen, nicht krystallisierten Form vor. Der Gehalt der Wurzelstöcke und Wurzeln beträgt durchschnittlich ungefähr 5%.

Die Primulasäure ist ein weißes Pulver, das aus Alkohol in Form von Nadeln auskrystallisiert. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Alkalilauge und Alkalicarbonat, schwer löslich in konzentriertem, leichter in verdünntem Alkohol. Methylalkohol löst leichter als Äthylalkohol. Aus den Lösungen mit Alkalien wird das Saponin durch Ansäuern ausgefällt. Bei 215° beginnt die Primulasäure sich zu bräunen und schmilzt bei 218—220° unter Zersetzung. Die Elementaranalyse ergab C 55,04% und H 8,03%.

Bei längerem Kochen eines alkoholischen Auszuges aus Primula officinalis mit Natriumcarbonat bildet sich eine schön krystallisierte Natriumverbindung der Primulasäure, die in Wasser schwer löslich und nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Salz der Primulasäure. Bei der Elektrodialyse der in Wasser aufgeschwemmten Natriumverbindung erhält man eine aus Alkohol schön krystallisierende Substanz, die in ihrem physikalischen Verhalten mit der Primulasäure übereinstimmt, so daß sie ursprünglich für identisch gehalten wurde. Die Elementaranalyse ergab jedoch von der Primulasäure abweichende Werte.

Primula elatior enthält das saure Elatiorsaponin, das bisher noch nicht zur Krystallisation zu bringen war und mit der Primulasäure nicht identisch ist (KOFLER und BRAUNER [37]). Primulasäure und Elatiorsaponin zeigen auch in ihren physiologischen Wirkungen deutliche Unterschiede.

17. Strophanthinsäure.

Die Samen von Strophanthus gratus enthalten ein saures Saponin, das von SIEBURG (43) untersucht und als Strophanthinsäure bezeichnet wurde. Zur Gewinnung dienten die bei der g-Strophanthindarstellung abfallenden Mutterlaugen. Das Saponin wurde mit Salzsäure gefällt, mit Alkohol wieder in Lösung gebracht und mit Bleiacetat gefällt. Bei Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Suspension des Bleiniederschlages wird das Saponin von dem ausfallenden Bleisulfid mitgerissen, dem es durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen werden kann. Die weitere Reinigung erfolgt durch Wasser, Äther oder Isobutylalkohol.

Die Strophanthinsäure ist ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver; sie löst sich leichter in absolutem Alkohol, leicht in verdünntem Alkohol, sehr leicht in Isobutylalkohol. Die Lösungen reagieren gegen Lackmus sauer. Die Strophanthinsäure löst sich in Alkalicarbonat und Bicarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung. Mit vielen Salzen von Schwermetallen bildet sie Niederschläge. Als Formel nimmt SIEBURG $(C_{21}H_{34}O_{15})_4$ an.

Bei der Hydrolyse entsteht Glucose und Strophanthigenin; aus verdünntem Alkohol in weißen Nädelchen, aus wasserfreien Medien als weißes amorphes Pulver, Schmelzpunkt gegen 294°, Formel $(C_{12}H_{18}O_2)_2 \cdot 3^1/_2 H_2O$.

18. Saponin aus Camellia japonica.

Das Saponin aus den Samen von Camellia japonica L., Camellia oleifera AB. und Camellia Sasanqua THUNB. wird in der älteren Literatur als Camellin bezeichnet. Da die Saponine aus diesen Pflanzen jedoch nicht identisch zu sein scheinen, sollte die Bezeichnung Camellin oder Camellia-Saponin nur für das Saponin aus Camellia japonica gebraucht werden.

Aus den Samen von Camellia japonica stellte AOYAMA (2) ein krystallisiertes Saponin dar, das der Formel $C_{57}H_{90}O_{28} \cdot 2H_2O$ entspricht. Die titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung in der Wärme stimmt auf eine zweibasische Säure. Da das Saponin jedoch keine freien Carboxylgruppen, sondern eine Lactongruppe enthält, so ist vielleicht das lactonbildende OH im Saponin an Zucker gebunden. Bei der Hydrolyse entsteht Glucose und Arabinose. Das nach der fraktionierten Fällung aus Wasser und Aceton farblos krystallisierende Camelliasapogenin hat die Formel $C_{29}H_{44}O_5$. Zwei O-Atome liegen in einer Lactongruppe vor, zwei als Hydroxylgruppen und eines als Ketogruppe. Das Camelliasapogenin unterscheidet sich vom Githagin nur durch den Mehrgehalt von einem O (vgl. S. 1125). Das Camelliasapogenin gehört zur Sapotalinreihe, was wohl auch für Sasanqua- und Theaendsapogenin gilt.

19. Theasaponin.

In den Samen von Thea sinensis L. var. assamica wurden in der älteren Literatur zwei Saponine, das Assamin und die Assaminsäure, beschrieben (BOORSMA, HALBERKANN). AOYAMA (3) berichtete vor kurzem über die Gewinnung eines krystallisierten Saponins aus dem Samen von Thea sinensis L., das er Theasaponin nennt. Es ist nach der Titrierung eine Monolactoncarbonsäure und liefert bei der Hydrolyse je 1 Mol. Prosapogenin, Arabinose, Galaktose und Glucose. Das Prosapogenin wird durch Säuren bei 150° in Endsapogenin und Glucuronsäure gespalten. Das Theaendsapogenin $C_{29}H_{44}O_6$ ist ein

Trioxyoxolacton und enthält ein OH mehr als das Camelliasapogenin. Thea-, Camellia- und Sasanqua-Saponine sind verschieden, ebenso die Endsapogenine, welche aber dasselbe C-Gerüst zu besitzen scheinen. Glucuronsäure ist nur in Thea- und Sasanquasaponin, nicht in Camelliasaponin enthalten. Das Theasaponin besitzt eine starke Hämolysewirkung und bei intravenöser und subcutaner Injektion eine starke toxische Wirkung.

20. Movrin.

Die Samen von Bassia longifolia L. (= Illipe Malabrorum KÖN.), die unter dem Namen Movrasamen in den Handel kommen und zur Gewinnung von Fett (Movrabutter) dienen, enthalten 10—11 % Saponin. Dieses Movrin genannte Saponin liefert nach SPIEGEL und MEYER bei der Hydrolyse entgegen den Angaben früherer Autoren Arabinose und Fructose. Das als Movrasäure bezeichnete Saponin ist nicht einheitlich, sondern läßt sich in die krystallisierte Movragensäure von der Formel $C_{19}H_{28}O_5$ und die amorphe Movrageninsäure von der Formel $C_{19}H_{30}O_6$ trennen.

Das Saponin von Bassia latifolia ROXB. (= Illipe latifolia ENGL.) wird von WEIL als Illipesaponin bezeichnet.

21. Dioscin.

Die Wurzeln von Dioscorea Tokoro MAKINO, die in Japan als Fischfangmittel dienen, enthalten das krystallisierte Dioscin und das amorphe Dioscoreasapotoxin (HONDA). Das Dioscin wird aus dem alkoholischen Auszug durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus konzentriertem Alkohol gewonnen. Es bildet weiße, seidenglänzende, radialgruppierte Nadeln. Nahezu unlöslich in Wasser und verdünnten Ätzalkalien, leicht löslich in absolutem und verdünntem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. $C_{24}H_{38}O_9 + 3\,H_2O$. Dioscin wirkt stark hämolytisch.

Dioscoreasapotoxin bildet ein schneeweißes amorphes Pulver, das an der Luft zu einer klebrigen Masse zerfließt. Es ist in Wasser löslich, die wäßrige Lösung schäumt beim Schütteln sehr stark. Als Formel berechnete HONDA $C_{23}H_{38}O_{10}$.

22. Panaxsaponin.

Der Wurzelstock von Panax repens MAXIM. enthält 20,8 % Saponin. WENTRUP gibt als Zucker Arabinose und Rhamnose an, MURAYAMA und ITAGAKI (45) dagegen Glucose. Auch die Angaben über das Sapogenin sind widersprechend, MURAYAMA und Mitarbeiter nehmen für das Sapogenin die Formel $C_{36}H_{58}O_4$ an, die von AOYAMA (4) bestätigt wird. Das Panaxsapogenin ist dem Zuckerrübensapogenin, der Ursolsäure und der Boswellinsäure sehr ähnlich.

23. Verbascumsaponin.

Mit diesem Namen bezeichnet ROSENTHALER das Saponin aus den Früchten von Verbascum sinuatum, die ein uraltes Fischfangmittel darstellen. Die wäßrige Lösung des Verbascumsaponins wird weder durch basisches Bleiacetat noch durch gesättigtes Barytwasser gefällt. Für das Saponin schlägt ROSENTHALER die Formel $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$ vor. Bei der Spaltung entsteht Glucose, jedoch keine Pentosen. Das krystallisierte Sapogenin entspricht der Formel $(C_5H_8O)_n$.

24. Guajacrindensaponine.

In der Rinde von Guajacum officinale L. finden sich nach FRIEBOES und KOBERT (29) zwei Saponine, die Guajacrindensaponinsäure und das neutrale Guajacrindensaponin. Die Darstellung erfolgt nach der Bleimethode. Guajac-

rindensaponinsäure ist in Wasser schwer löslich, in absolutem Alkohol leichter löslich. Sie reagiert sauer. Sie wird durch Ammoniumsulfat aus der neutralisierten wäßrigen Lösung ausgesalzen. Das neutrale Guajacrindensaponin ist in Wasser leicht löslich und in Alkohol doppelt so leicht als die Saponinsäure. In den beiden Saponinen wies ROSENTHALER eine Pentose nach. Die Guajacrindensaponine besitzen nur schwache physiologische Wirkungen, insbesondere ist die Hämolysewirkung sehr gering.

Bei der Selendehydrierung des Guajacsapogenins erhielten RUZICKA und VAN VEEN (51) wie bei manchen anderen Sapogeninen ein Trimethylnaphthalin, das Sapotalin.

WEDEKIND und SCHICKE (59, 60) gewannen aus dem Guajacrindensaponin Merck ein krystallisiertes Sapogenin, das Guagenin, das sich als identisch mit dem Zuckerrübensapogenin, der Oleanolsäure und dem Caryophyllin erwies.

25. Condurangin.

Cortex Condurango, die Rinde von Marsdenia Condurango, enthält das Glucosid Condurangin, das einige Ähnlichkeit mit den Saponinen hat und deshalb hier anhangsweise erwähnt werden soll. Condurangin ist ein hellgelbes, amorphes, hygroskopisches Pulver von bitterem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform; in Äther und Benzol ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schäumt beim Schütteln stark. Die Hämolysewirkung ist sehr schwach. Die wäßrigen Lösungen trüben sich beim Erwärmen und liefern (noch bei einem Gehalt von 2 %) schon unter 100^0 eine Gallerte, die sich beim Erkalten wieder auflöst. Durch Natriumchlorid und andere Salze wird das Condurangin aus den wäßrigen Lösungen ausgeschieden. Die Fällbarkeit des Condurangins mit den Alkaloidfällungsmitteln ist nach LUCHSINGER (43) auf den bei diesen Fällungsmitteln üblichen Säurezusatz zurückzuführen, der eine Hydrolyse bewirkt. Bei der Hydrolyse entsteht neben d-Glucose und einer Methylpentose ein wasserlösliches und ein wasserunlösliches Aglucon.

Das Vincetoxin aus Vincetoxicum officinale hat Ähnlichkeit mit dem Condurangin.

26. Glycyrrhizinsäure.

Glycyrrhizinsäure, die oft auch kurz als Glycyrrhizin bezeichnet wird, besitzt einige mit den Saponinen übereinstimmende Eigenschaften, insbesondere schäumen wäßrige Lösungen beim Schütteln sehr stark, weshalb Glycyrrhizin und Süßholzauszüge für manche Zwecke in ähnlicher Weise verwendet werden wie die Saponine. Daneben zeigt das Glycyrrhizin aber viele von den Saponinen abweichende Eigenschaften. Durch die hier im Anhang an die Saponine erfolgte Besprechung des Glycyrrhizins soll nicht etwa ein Urteil über die noch fragliche Zugehörigkeit zur Gruppe der Saponine gefällt werden.

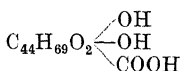
Glycyrrhizinsäure ist an Kalium und Calcium gebunden in Radix Liquiritiae (von Glycyrrhiza glabra) in einer Menge von 6—14 % und in einigen anderen Pflanzen in kleinerer Menge vorhanden.

Zur Darstellung des Glycyrrhizins wird zerkleinerte Süßholzwurzel mit kaltem Wasser extrahiert. Der Auszug wird zur Beseitigung von Eiweiß aufgekocht, nach dem Filtrieren eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird durch Waschen von Schwefelsäure befreit und in möglichst wenig Ammoniak gelöst. Die Lösung wird filtriert und auf Glasplatten bei 40^0 eingetrocknet. Der trockene Rückstand stellt das Handelsprodukt Glycyrrhizinum ammoniacale dar, eine blättrige, amorphe, braune Masse von nicht einheitlicher Zusammensetzung. Zur

weiteren Reinigung löst man dieses Produkt in Eisessig, filtriert und überläßt die Lösung einige Tage sich selbst. Dabei scheiden sich schwach gelbgefärbte, glänzende Blättchen von glycyrrhizinsaurem Ammonium der Formel $C_{44}H_{63}O_{19}(NH_4)$ aus. Durch Fällung der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat erhält man ein amorphes Bleisalz $Pb_3(C_{44}H_{61}O_{19})_2$. Dieses Salz wird in verdünntem Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Dann wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Dabei erhält man die reine krystallisierte Glycyrrhizinsäure, die nach TSCHIRCH (45) bei 170°, nach P. KARRER, W. KARRER und CHAO (25) unscharf bei 220° schmilzt.

Die Glycyrrhizinsäure bildet farblose Blättchen oder Prismen oder ein gelblichweißes Pulver. Sie ist in Äther und absolutem Alkohol unlöslich, in verdünntem heißem Weingeist und in heißem Wasser leicht löslich. Die wäßrige Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig. Sowohl die Glycyrrhizinsäure selbst als auch ihre Alkalisalze schmecken intensiv süß und wirken nicht hämolytisch.

Durch Säurehydrolyse, nicht aber durch Hefe oder Emulsin, erfolgt Spaltung in 2 Mol. Glucuronsäure und 1 Mol. Glycyrrhetinsäure. Die Glycyrrhetinsäure krystallisiert nach P. KARRER, W. KARRER und CHAO (25) aus Eisessig und Äther durch Zusatz von viel Ligroin in großen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 297—298°. Sie ist eine kompliziert gebaute aliphatische und hydroaromatische Verbindung mit einer Carboxyl- und zwei alkoholischen Hydroxylgruppen:

$$C_{44}H_{69}O_2 \begin{cases} -OH \\ -OH \\ -COOH \end{cases}$$

Bei der Selendehydrierung der Glycyrrhetinsäure erhielten RUZICKA und VAN VEEN (51) Sapotalin, ein Trimethyl-naphthalin, wodurch sich ein enger Zusammenhang der Glycyrrhetinsäure mit manchen Sapogeninen ergibt (vgl. S. 1102).

Literatur.

(*1*) AOYAMA, S.: Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 126 (1928); nach Chem. Zentralblatt **1929 I**, 249. — (*2*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **50**, 59 (1930); **51**, 46 (1931); nach Chem. Zentralblatt **1930 II**, 1714; **1931 II**, 2170. — (*3*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **51**, 29 (1931); nach Chem. Zentralblatt **1931 II**, 1868. — (*4*) Journ. Pharm. Soc. Jap. **50**, 139 (1930); nach Chem. Zentralblatt **1931 I**, 1118.

(*5*) DAFERT, O.: Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **1926**, H. 6. — (*6*) DAFERT, O., u. H. FETTINGER: Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **1930**, H. 5. — (*7*) DAFERT, O., u. E. KALMAN: Pharm. acta Helv. **5**, 71 (1930).

(*8*) FISCHER, R.: Pharm. Monatshefte **1928**. — (*9*) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I **139**, 321 (1930).

(*10*) HAAR, A. W. VAN DER: Inaug.-Dissert., Bern 1913. — (*11*) Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 542 (1921). — (*12*) Arch. der Pharm. **251**, 632 (1913); Biochem. Ztschr. **76**, 333 (1916). — (*13*) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 3142 (1921); **54**, 3148 (1921); **55**, 1054 (1922). — (*14*) Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**, 740 (1925); **46**, 28 (1927). — (*15*) Ebenda **46**, 775, 793 (1927). — (*16*) Ebenda **46**, 85 (1927). — (*17*) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 3041 (1922). — (*18*) Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 1080 (1923); **45**, 271 (1926). — (*19*) Ebenda **43**, 542 (1924).

(*20a*) JACOBS, W. A.: Journ. Biol. Chem. **63**, 621 (1925); **64**, 379 (1925). — (*20b*) JACOBS, W. A., u. E. L. GUSTUS: Ebenda **69**, 641 (1926). — (*21*) JACOBS, W. A., u. E. E. FLECK: Journ. Biol. Chem. **88**, 153 (1930); nach Chem. Zentralblatt **1930 II**, 3776.

(*22*) KARRER, P.: Helv. chim. Acta **4**, 100 (1921). — (*23*) KARRER, P., W. FIORINI, R. WIDMER u. H. LIER: Ebenda **7**, 781 (1924). — (*24*) KARRER, P., u. LIER: Ebenda **9**, 26 (1926). — (*25*) KARRER, P., W. KARRER, u. J. C. CHAO: Ebenda **4**, 100 (1921). — (*26*) KAUFMANN, H. P., u. C. FUCHS: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 2527 (1923). — (*27*) KILIANI, H.: Arch. der Pharm. **254**, 255 (1916); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 703 (1916); **51**, 1613 (1918); **59**, 2462 (1926). — (*28*) KOBERT, R. (erweitert von SIEBURG): Die Saponingruppe. In A. HEFFTER: Handbuch der experimentellen Pharmakologie **2**, 2. Hälfte, 1476ff.

Berlin: Julius Springer 1924. — (*29*) KOBERT, R.: Die Saponine. In E. ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon **7**, 45ff. Berlin: Julius Springer 1912. — (*30*) Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Stuttgart: F. Enke 1904. — (*31*) Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen **1**. Stuttgart: F. Enke 1916. — (*32*) Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen **2**. Stuttgart: F. Enke. — (*33*) KOFLER, L.: Die Saponine: Wien: Julius Springer 1927. — (*34*) Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **263**, 424 (1925). — (*35*) KOFLER, L., u. H. RAUM: Biochem. Ztschr. **219**, 335 (1930). — (*36*) KOFLER, L., u. O. DAFERT: Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 215 (1923). — (*37*) KOFLER, L., u. M. BRAUNER: TSCHIRCH-Festschr., S. 351. 1926. — (*38*) KOFLER, L., R. FISCHER u. H. NEVESELY: Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges., **267**, 685 (1929). — (*39*) KOFLER, L., u. R. KAUREK: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **109**, 326 (1925). — (*40*) KOFLER, L., u. Z. LÁZÁR: Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **265**, 610 (1927). — (*41*) KOFLER, L.: Biochem. Ztschr. **129**, 64 (1922). — (*42*) KOFLER, L.: Ztschr. f. Unters. Lebensm. **63**, 154 (1932) u. Dtsch. med. Wchschr. **58**, 1488 (1932).

(*43*) LUCHSINGER, F.: Inaug.-Dissert., Basel 1924.

(*44*) MASSON, G.: Bull. Sciences Pharmacol. **25**, 65 (1918). — (*45*) MURAYAMA, Y., u. T. ITAGAKA: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1923**, 53; nach Chem. Zentralblatt **1927 I, 1843**. — (*46*) MURAYAMA, Y., u. S. TAMAKA: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1927**, 78; nach Chem. Zentralblatt **1927 II**, 1035.

(*47*) REHORST, K.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 519 (1929). — (*48*) Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **79**, 155 (1929). — (*49*) ROSENTHALER, L.: Arch. der Pharm. **243**, 247 (1905). — (*50*) Saponinpflanzen. In MOELLET u. THOMS: Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie **11**, 110. 1908; Erg.-Bd. **1**, 341. 1914. — (*51*) RUZICKA, L., u. A. G. VAN VEEN: Ztschr. f. physiol. Ch. **184**, 69 (1929).

(*52*) SIEBURG, E.: Isolierung, Nachweis und Abbaustudien auf dem Gebiete der Saponine. In E. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 10, S. 545. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1923. — (*53*) Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**, 278 (1913). — (*54*) SPIEGEL, L., u. A. MEYER: Ebenda **28**, 100 (1918).

(*55*) TSCHIRCH, A.: Handbuch der Pharmakognosie **2**, Abt. 2, S. 1523. Leipzig: Tauchnitz.

(*56*) WEDEKIND, E., u. KRECKE: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1118 (1924). — (*57*) WEDEKIND, E., u. W. SCHICKE: Ztschr. f. physiol. Ch. **182**, 72 (1929). — (*58*) Ebenda **190**, 1 (1930). — (*59*) Ebenda **198**, 181 (1931). — (*60*) Ebenda **195**, 132 (1931). — (*61*) WINDAUS, A.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 238 (1909). — (*62*) Ztschr. f. physiol. Ch. **150**, 205 (1925). — (*63*) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1925**. — (*64*) WINDAUS, A., F. HAMPE u. H. RABE: Ztschr. f. physiol. Ch. **160**, 301 (1926). — (*65*) WINDAUS, A., u. O. LINSERT: Ebenda **147**, 275 (1925). — (*66*) WINDAUS, A., u. K. WEIL: Ebenda **121**, 62 (1922). — (*67*) WINDAUS, A., u. U. WILLERDING: Ebenda **143**, **33** (1925). — (*68*) WINDAUS, A., u. R. WEINHOLD: Ebenda **126**, 299 (1923). — (*69*) WINDAUS, A., u. S. SHAH: Ebenda **151**, 86 (1926). — (*70*) WINTERSTEIN, A.: Dissert., Zürich 1923. — (*71*) WINTERSTEIN, A., u. M. MAXIM: Helv. chim. Acta **2**, 195 (1919). — (*72*) WINTERSTEIN, A., u. G. STEIN: Ztschr. f. physiol. Ch. **199**, 75 (1931). — (*73*) WINTERSTEIN, A., u. W. WIEGAND: Ebenda **199**, 46 (1931). — (*74*) WINTERSTEIN, A., u. J. MEYER: Ebenda **199**, 37 (1931). — (*75*) WINTERSTEIN, A.: Ebenda **199**, 25 (1931).

(*76*) ZEMPLÉN, G.: Kohlehydrate. In E. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 5. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1922.

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Saponine[1].

Von **M. HADDERS** und **C. WEHMER**, Hannover.

Vorkommen: Vorzugsweise bei Angiospermen (Mono- und Dicotylen) verbreitet, doch vereinzelt auch bei Gymnospermen und ebenfalls bei Kryptogamen (mit Ausnahme der Pilze) nachgewiesen. Bei Phanerogamen in fast allen Organen auftretend (Blätter, Stengel bzw. Rinde und Holz, Wurzel, Rhizom, Früchte oder Samen), häufig bei Liliaceen, Chenopodiaceen, Caryophyllaceen, Ranunculaceen, besonders Leguminosen, Sapindaceen, Primulaceen und Sapotaceen. Näher bekannt ist nur eine beschränkte Zahl, vielfach ist allein das Vorhandensein von „Saponin" festgestellt.

---

[1] Literaturnachweise s. C. WEHMER: Die Pflanzenstoffe 2. Aufl. 1929/31. **1**, **2**. — KOBERT in ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon 7, 145. 1912. — F. BOAS in WIESNER: Rohstoffe des Pflanzenreichs 4. Aufl. 1928, **2**, 1812. — L. KOFLER: Die Saponine. 1927. — E. MERCKS Wissenschaftliche Abhandlungen aus den Gebieten der Pharmakotherapie, Pharmazie und verwandter Disziplinen, Nr. 42: Saponine. 1929. — ROSENTHALER: Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie **11**, 1908; 1914, Erg.-Bd. 1.

Fam. **Gnetaceae:** *Gnetum Thoa* R. Br. (*Thoa urens* Aubl.); Früchte.

Fam. **Gramineae:** *Deyeuxia Langsdorffii* Kunth. — *Panicum junceum* Nees. (Wurzelstock). — *Arrhenatherum elatius* Beauv. (*Avena e.* L.) (Kraut und Samen).

Fam. **Palmae:** *Phoenix vinifera* (*Pseudophoenix v.* Becc.) (Kerne); frei und als Ca- und Mg-Salze.

Fam. **Araceae:** Im Wurzelstock von *Arum maculatum* L., Gefleckter Aron, *A. Dioscoridis* Sib., *A. Arisarum* (*Arisarum vulgare* Targ.) und in Blütenkolben u. Früchten von *A. italicum* Mill.

Fam. **Bromeliaceae:** *Bromelia Karatas* L. und *B. Plumieri* Morr. (Kraut).

Fam. **Commelinaceae:** *Commelina desinficiens* Herb. (Wurzeln). — *Tradescantia diuretica* Mart. (*T. elongata* May) und *T. hirsuta* H. et B. (Wurzeln).

Fam. **Liliaceae:** In Knollen folgender *Yucca filamentosa* L., Palmlilie, Saponin $C_{24}H_{40}O_{10}$ (oder $C_{67}H_{118}O_{28}$), *Y. radiosa* L. ($C_{37}H_{58}O_{20}$), *Y. aloefolia* L., *Y. angustifolia* Pursh., *Y. baccata* Torr., *Y. brevifolia* Eng., *Y. flaccida* Haw., *Y. glauca* Nutt. und *Y. gloriosa* L. — *Paris quadrifolia* L., Vierblättrige Einbeere (Wurzel und Beeren); als *Paristyphnin* $C_{38}H_{64}O_{18}$ und *Paridin* (*Parin*) $C_{16}H_{28}O_7$ (Spaltprodukt des ersteren). — *P. obovata* Led. und *P. polyphylla* Sm. — *Muscari comosum* Mill. (Zwiebel); als *Comosinsäure* (*Comosumsäure*). — *M. racemosum* Mill. und *M. moschatum* W., Traubenhyacinthe (ebenso). — *Scilla bifolia* L. und *S. nutans* Smith (ganze Pflanze). — *Convallaria majalis* L., Maiblume (ganze Pflanze); Saponine *Convallarin* und *Convallarinsäure*. — *Chamaelirium carolinianum* Willd. (*Ch. luteum* Gray.) (Rhizom); als *Chamaelirin* $C_{36}H_{62}O_{18}$ (oder $C_{56}H_{96}O_{28}$) und *Helonin*. — *Polygonatum multiflorum* All., Salomonsiegel (Wurzel); anscheinend identisch mit Saponin aus *Convallaria majalis* L.

Smilax medica Cham. et Schl. (Wurzel); als *Sarsaparillsaponin* (*Salseparin, Smilasaponin*, auch „*Smilacin*"), $C_{20}H_{32}O_{10}$ (oder $C_{100}H_{160}O_{50}$). — *S. ornata* Hook. fil., Honduras-Sarsaparille (Wurzel); als *Parillin* $C_{26}H_{44}O_{10}$ und *Sarsasaponin* $C_{22}H_{36}O_{10}$. Ebenfalls in Wurzeln folgender: *S. utilis* Hemsl., *S. officinalis* Humb., *S. papyracea* Duch., *S. aspera* L., *S. syphilitica* Humb., *S. glycyphylla* Sm., *S. glabra* Roxb., *S. lanceifolia* Roxb., *S. japicanga* Gris., *S. ferox* Wall. u. a. — *S. China* L. (Knollen = *Grindwurzel*). — *Aloe ferox* Mill. und *A. saponaria* Haw. (Blätter); Saponin nur vermutet! — *Asparagus officinalis* L., Spargel (Beeren). — *Dracaena arborea* Lnk. (Blätter). — *Allium Macleanii* Bak., Salpamisri (Zwiebel); Saponin $C_{50}H_{80}O_{40}$. — *Erythronium purpurescens* Wats., *E. dens canis* L. (*E. maculatum* Lam.), *E. californicum* L., *E. giganteum* Lindl. und *E. revolutum* Bak. (Blätter). — *Medeola virginica* L., „Indische Gurke" (Blätter). — *Ruscus aculeatus* L., Mäusedorn (Blätter). — *Trillium erectum* L., *T. declinatum* Nutt., *T. nivale* Red., *T. stylosum* Nutt., *T. grandiflorum* Sal. und *T. pendulum* W. (Wurzelstock); als *Trilliin*. — *Samuela carnerosana* Trel. (Früchte). — *Chlorogalum pomeridianum* Kunth. (*Scilla p.* DC.) und *Ch. divaricatum* Kunth. (Zwiebel).

Fam. **Amaryllidaceae:** *Agave Lechugilla* Torr. (Wurzel und Wurzelstock), tox. Saponin $C_{27}H_{44}O_{12}$. — In Wurzeln von *A. americana* L., Agave, *A. foetida* L. (*Fourcroya gigantea* Vent.) und *A. cubensis* Haw. (*Fourcroya c.* Jacq.) sowie in Blättern von *A. heteracantha* Zucc. und Morr., Näheres unbekannt. — *A.-Species* ungenannt („Maguey de Pulque"), Wurzel mit kryst. Saponin $C_{62}H_{96}O_{30}$?

Fam. **Dioscoreaceae:** *Dioscorea Tokoro* Mak. (Wurzelknollen); *Dioscin* $C_{24}H_{38}O_9$ neben *Dioscorea-Sapotoxin* $C_{23}H_{38}O_{10}$. — *D. villosa* L. (Wurzel); unsicher. — *Tamus communis* L. (Wurzelstock).

Fam. **Iridaceae:** *Crocus sativus* L., Safran, *C. vernus* Wulf., *C. luteus* Sam., *C. variegatus* Hoppe, *C. versicolor* Kerr. u. a. (Zwiebel).

Fam. **Orchidaceae:** *Paphiopedilum javanicum* Peitz. (Blätter und Wurzel). — *Eria retusa* Endl. u. *E. micrantha* Lindl. (ganze Pflanze). — *Cymbidium cuspidatum* Bl. und *C. javanicum* Pfitz. (Blätter und Wurzeln), unsicher! — *Platyclinis-Species* (Blätter). — *Pithecolobium Saman* Benth., *P. salutare* Benth. und *P. cyclocarpum* Mart. (Rinde bzw. Samen). — *P. bigeminum* Mart. (*Inga b.* Willd.) (ebenso); vielleicht identisch mit dem Alkaloid „*Pithecolobin*" (*Leguminosae*).

Fam. **Saururaceae:** *Saururus lucidus* Don. (*S. cernuus* L.) (Blätter).

Fam. **Piperaceae:** *Piper acuminatissimum* L., „Alkatan" (Blätter).

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Wurzel); angeblich! Enthält *Glycyrrhizin* $C_{44}H_{64}O_{19}$ (oder $C_{44}H_{60}O_{18}$)[1].

Fam. **Betulaceae:** *Betula alba* L., Weißbirke (Blätter).

[1] *Glycyrrhizin* wurde hier mit aufgenommen, weil es auch von Kofler mit behandelt wird (S. 1130), obschon es wohl nicht zu den Saponinen gehört (s. Merck: Note 1, S. 1132).

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Artocarpus incisa* L., Brotfruchtbaum (Früchte); als *Artocarpin*? (alte Angabe). — *Ficus hypogaea* King. und *F. hispida* L. (Blätter).
Fam. **Proteaceae:** *Xylomelum pyriforme* Knight (Blätter). — *Roupala Pohlii* Meissn. und *R. vervaeneana* hort. (Blätter). — *Knigthia excelsa* R. Br. (ebenso).
Fam. **Santalaceae:** *Jodina rhombifolia* Hook. et Arn. (Rinde).
Fam. **Loranthaceae:** *Viscum album* L., Mistel (Saft).
Fam. **Polygonaceae:** *Rumex Patientia* L., Gartenampfer (Blätter).
Fam. **Chenopodiaceae:** *Chenopodium Quinoa* Willd., Reismelde (Kraut und Wurzeln); *Quinoasäure* neben *neutralem Saponin.* — *Ch. mexicanum* Moq. (Wurzel = *Mexikanische Seifenwurzel*). — *Ch. ambrosioides* L., Wohlriechender Gänsenfuß (Samen). — *Ch. Bonus-Henricus* L. und *Ch. glaucum* L. (Kraut). — *Eurotia ceratioides* Mey. (Blätter). — *Kochia scoparia* Schrad. (Blätter). — *K. arenaria* Roth. und *K. trichophylla* hort. (Samen). — *Blitum capitatum* L. und *B. virgatum* L. (Samen). — *Beta vulgaris* L. var. *Rapa,* Zuckerrübe (Blätter, Same und Wurzel), Saponin $C_{28}H_{44}O_8$. — *B. vulgaris* L. var. *crassa,* Futterrübe (ebenso). — *Spinacia oleracea* L., Spinat, Saponin $C_{42}H_{78}O_{24}$; *S. jucumina, S. tetrandra* Stev. (Kraut und Samen). — *Chenopodium anthelminticum* L., „Worm-seed"; *Ch. capitatum* Aschers. und *Ch. foliosum* Aschers. (Kraut und Samen). — In Blättern folgender: *Atriplex Halymus* L., *A. hortense* L., Gartenmelde, *A. tartaricum* L., *A. vesicarium* Hew., *A. album* Scop. (*A. roseum* L.), *A. laciniatum* L., *A. Nuttalii* Wats., *A. litorale* L., *A. nitens* Schk. und *A. patulum* L.
Fam. **Amaranthaceae:** *Achyranthes bidentata* Bl. var. *japonica.* — *A. hypochondriaca* L. (Samen und Blätter). — *A. melancholica* L. (Samen). — *A. oleracea* L. (*Euxolus o.* Moq.) (Blätter).
Fam. **Aizoaceae:** *Tetragonia expansa* Murr. (*T. cornuta* Gaertn.) (Kraut)? — *Trianthema monogynum* L. und *T. pentandrum* L. (Kraut); anscheinend!
Fam. **Phytolaccaceae:** *Phytolacca abyssinica* Hoffm. (*Ph. dodecandra* L'Hérit) (Früchte). — *Ph. dioica* L. (Blätter); zwei Saponine, nach neueren Angaben vier. — In Blättern, Samen oder Wurzeln von *Phytolacca saponacea, Ph. acinosa* Roxb., *Ph. bogotensis* H. B. K., *Ph. decandra* L. und *Ph. Kaempferi* Gray.
Fam. **Portulaccaceae:** *Claytonia cubensis* Bonpl. (Blätter). — *Talinum paniculatum* L. (Kraut).
Fam. **Basellaceae:** *Basella alba* L. (Blätter).
Fam. **Caryophyllaceae:** *Gypsophila paniculata* L. und *G. Arrostii* Guss. (Wurzel = *Levantinische* oder *Weiße Seifenwurzel, Radix Saponariae magnalba*); *Saponalbin* (auch *Struthiin* oder *Levantinisches Sapotoxin*) $C_{18}H_{28}O_{10}$ und *Methylsaponalbin* $C_{18}H_{27}O_{10}CH_3$. — Anscheinend auch in *G. Struthium* L. (Wurzel = *Ägyptische Seifenwurzel*). — In Wurzeln folgender: *G. acutifolia* Fisch., *G. altissima* L., *G. cretica* Sibth., *G. effusa* Tausch., *G. fastigiata* L. und in Kraut, Wurzel und Blüte von *G. elegans* L. — *G. vaccaria* Sibth. (ob die Saponine dieser Pflanzen identisch, ist fraglich). — *Lychnis Githago* Scop. (*Agrostemma G.* L.), Kornrade (Samen, auch Wurzel und Blüte); *Agrostemmasapotoxin* $(C_{19}H_{30}O_{10})_4$ und *Agrostemmasäure* $(C_{13}H_{30}O_{10})_6$. — *L. chalcedonica* L., *L. dioica* L., *L. alba* Mill., *L. vespertina* Sib. und *L. indica* Benth. — *L. flos cuculi* L., Kuckucksblume (Kraut und Wurzel); als *Lychnidin.* — *Agrostemma coeli rosea* L. (Kraut, Blüten und Wurzeln). — *Herniaria glabra* L., Kahles Bruchkraut (Kraut); als *Herniariasaponin* und *Herniariasäure.* — *H. hirsuta* L., Rauhes Bruchkraut (ebenso). — *H. incana* Lam. und *H. argea* Boiss.

Saponaria officinalis L., Seifenkraut (Wurzelstock = *Rad. Saponariae rubrae, Rote Seifenwurzel,* und Samen?); als *Saporubrin* (*Saponaria-Sapotoxin*) $C_{32}H_{54}O_{18}$ ($C_{18}H_{28}O_{10}$ oder $C_{72}H_{112}O_{40}$). — Ähnliches oder gleiches Saponin in *S. multiflora* hort., *S. ocimoides* L. und *S. Vaccaria* L. (Wurzel, Kraut und Blüten). — In Wurzel und Kraut folgender: *Dianthus Armeria* L., Grasnelke, *D. barbatus* L., Bartnelke, *D. caesius* Sm., *D. Carthusianorum* L., Karthäuser Nelke, *D. Caryophyllus* L., Gartennelke, *D. chinensis* L., *D. hispanicus* L., *D. plumarius* L. und *D. prolifer* L. — In Wurzel von *Melandrium pratense* Roehl (*M. album* L.), Weiße Lichtnelke, und *M. rubrum* Gcke., Rote Lichtnelke, identisch mit *Lychnis-Saponin.* — *Acanthophyllum squarrosum* Boiss. und *A. macrodon* Edgev. (Wurzelstock). — *Avenaria serpyllifolia* L. (Kraut). — *Viscaria vulgaris* Rohl. (*Lychnis Viscaria* L.), Pechnelke (ganze Pflanze mit Wurzel). — In Wurzeln folgender: *Silene inflata* Sm. (*S. vulgaris* Grcke.), Taubenkropf, *S. nutans* L., *S. virginica* L., *S. viscosa* Pers., *S. Armeria* L. und im Kraut von *S. procumbens* L. — *Paronychia bonariensis* DC. (Samen). — *P. capitata* Lam. (Kraut).
Fam. **Ranunculaceae:** *Helleborus niger* L., Schwarze Nieswurz (Rhizom und Blätter); als *Helleborin* $C_{28}H_{36}O_6$ und $C_{27}H_{36}O_6$, nach anderen auch *Helleborein,* ist neuerdings

bestritten[1]. — *H. viridis* L., (*H. dumetorum* Waldst. et Kit.), Grüne Nieswurz, und *H. foetidus* L. (Wurzelstock); wie vorige. — *Pulsatilla vulgaris* Mill. (Wurzelstock). — *Hepatica triloba* Chaix., Leberblümchen (ebenso). — *Nigella sativa* L., Schwarzkümmel (Samen und Kraut); neutrales Saponin *Melanthin* (kaum bekannt) und *Melanthinsäure* $C_{30}H_{52}O_{10}$ (Formel strittig). — Ähnliches S. in *N. damascena* L., Türkischer Schwarzkümmel (Samen). — *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (blühende Zweige); als *Caulosaponin* (= *Leontin*) $C_{54}H_{88}O_{17}$. — In Blättern und Zweigen folgender: *C. aethusifolia* Turcz., *C. Bergeroni* Lav., *C. buchaniana* DC., *C. calycina* Ait., *C. Flammula* L., *C. fortunei* Moore, *C. Frensontii* Wats., *C. grata* Wall., *C. Hendersonii* hort., *C. integrifolia* L., *C. peruviana* DC., *C. lanuginosa* Lindl., *C. orientalis* L., *C. Pitcheri* Torr., *C. recta* L. und *C. viticella* L. — *Adonis vernalis* L. und *A. aestivalis* L. (Kraut); als *Adoninsäure*. — In Wurzel und Wurzelstock folgender: *Anemone hepatica* L. und *A. Pulsatilla* L. — *A. ranunculoides* L. und *A. silvestris* L. (Blätter und Wurzelstock). — In Knollen bzw. der ganzen Pflanze folgender: *Ranunculus paucistamineus* und *R. Ficaria* L., Feigwurz, wahrscheinlich identisch mit altem Glucosid „*Ficarin*". — *R. bulbosus* L. und *R. lanuginosus* L. (fraglich). — *Trollius pumilis* Don., *T. chinensis* Bge. (Blätter).

Fam. **Berberidaceae:** *Caulophyllum thalictroides* Michx. (*Leontice Thalictrum* L.), Blauer Hahnenfuß (Rhizom und Wurzeln); *Caulophyllosaponin* $C_{66}H_{104}O_{17}$ und *Caulosaponin* (= *Leontin*) $C_{54}H_{88}O_{17}$. — *Leontice Leontopetalum* L. (Wurzelstock). — *Berberis aristata* DC. (Wurzel).

Fam. **Menispermaceae:** *Diploclisia macrocarpa* Miers. (*Cocculus macrocarpus* W. et A. Bl.) (Blätter), zwei verschiedene Saponine. — *Tiliacora racemosa* Colebr. (Blätter). — *Coscinium Blumeanum* Miers. (Blätter). — *C. fenestratum* Colebr. (*Menispermum f.* Gaertn.) (Holz = *Columboholz*, oder Blätter). — *Stephania hernandiaefolia* Walp. (Blätter). — *Hypserpa cuspidata* Miers. (ebenso); zweifelhaft. — *Tinospora Rumphii* Boerl., „Makabuhay" (Blätter); *glycyrrhizin*ähnliche Substanz[2]. — *Limacia macrophylla* Miq. (*Hypserpa cuspidata* Miers. var. *microphylla* Boerl.) (Blätter).

Fam. **Magnoliaceae:** *Drimys Winteri* Forst. und *D. aromatica* Müll. (Kraut); nicht sicher! — In Früchten von *Illicium verum* Hook., Echter Sternanis, und *I. religiosum* Sieb., Japanischer Sternanis (anscheinend). — *Liriodendron tulipifera* L., Tulpenbaum, und *L. chinense* Sarg. (Blätter).

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Samen = *Muskatnüsse*).

Fam. **Capparidaceae:** *Capparis spinosa* L., Echte Kapper (Blütenknospen = *Kappern*). — *Crataeva religiosa* Forst. (Rinde und Samen).

Fam. **Cruciferae:** *Capsella bursa pastoris* Mnch., Hirtentäschelkraut (Kraut). — *Lepidium oleraceum* Forst., *L. piscidium* Forst. und *L. owaihiense* Chem. et Schl. (Kraut); anscheinend!

Fam. **Saxifragaceae:** In Blättern von *Saxifraga Andrewsii* Harv., *S. cortusifolia* Sieb., *S. cuneifolia* L. und *S. Sibthorpii* Bois. — *Chrysoplenium oppositifolium* L., Milzkraut (Blätter). — *Hydrangea arborescens* L. (*H. hortensis* Sm.), Hortensie (Wurzelrinde). — In Samen folgender: *Philadelphus grandiflorus* Willd., *Ph. tomentosus* Don., *Ph. Lewisii* Pursh., in Blättern von *Ph. Coronarius* L., Unechter Jasmin, *Ph. microphyllus* Gray und *Ph. Lemoinei* hort. — *Callicoma serratifolia* Andr. (Blätter). — *Deutzia staminea* R. Br., *D. gracilis* Sieb. und *D. setchuenensis* Franch. (Blätter).

Fam. **Pittosporaceae:** In Blättern von *Pittosporum cornifolium* Cunn., *P. crassifolium* Sol., *P. densiflorum* Pütt., *P. erioloma* Moore, *P. eugenoides* Cunn., *P. huttonianum* Kirk., *P. rhombifolium* Cunn., *P. Tobira* Ait., in Blättern und Rinde von *P. coriaceum* Ait. und *P. undulatum* Vent.; in Früchten von *P. phillyraeoides* DC., Rinde von *P. floribundum* W. et A., *P. viridiflorum* Sims. und *P. javanicum* Bl.; vielleicht identisch mit dem Glykosid *Pittosporin*. — *Billardiera longifolia* Labill. (Blätter). — *Staavia radiata* Dahl.

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Quillaja Saponaria* Mol., Seifenbaum[3] (Rinde = *Seifenrinde, Cortex Quillajae chilensis*); *Quillajasapotoxin* (*Quillain*) $C_{17}H_{26}O_{10}$ und *Quillajasäure* $C_{19}H_{30}O_{10}$. — Wahrscheinlich auch in *Q. lancifolia* Don., *Q. brasiliensis* Mart., *Q. Sellowiana* Walp., *Q. smegmadermos* DC. und *Q. Peppigi* Walp. — In Blättern von *Spiraea japonica* L., im Samen von *S. Aruncus* L., *S. bella* Sims, *S. canescens* Don., *S. Humboldtii* hort., *S. digitata* Willd. (*S. palmata* Pole), *S. laevigata* L. und *Ulmaria Filipendula* L. — (*Pomoideae*): *Eriobotrya japonica* Lindl. (*Mespilus j.* Thbg.), Japanische Mispel (Blätter).

---

[1] Wird aber bei Merck: Saponine 1929 (Wissenschaftliche Abhandlungen Nr. 42, 59) noch aufgeführt.

[2] Siehe Note 1 auf S. 1133.

[3] Siehe Note 1 auf S. 1137.

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia concinna* DC. (Frucht und Rinde) und var. *rugata* HAM.; als *Acaciasaponin* $C_{20}H_{32}O_{10}$. — *A. anthelmintica* BAILL. (*Albizzia a.* BROGN.) (Rinde = „*Musenna-Rinde*", und Hülsen). — *A. Cunninghamii* HOOK. (Hülsen). — *A. delibrata* CUNN. (ebenso). — *A. implexa* BENTH. (Rinde). — *A. pulchella* R. BR. (Blätter). — *A. procera* WILLD. (*Albizzia p.* BENTH.) (Rinde). — *A. vera* WILLD. (*A. arabica* WILLD.) (Früchte). — *A. verticillata* WILLD. (Samen).

In Rinde von *Albizzia amara* BOIV., *A. Lebbek* BENTH. (*A. latifolia* BOIV., *Acacia L.* WILLD.), *A. lebbekoides* DC., *A. procera* BENTH. und *A. stipulata* BOISS. (*Acacia marginata* HAM.). — In Rinde und Wurzel von *A. lophantha* BENTH. und in Blättern, Rinde und Samen von *A. Saponaria* BL. (*Inga S.* WILLD.). — *Entada scandens* BENTH. (*Mimosa sc.* ROXB.), Riesenbohne (Samen, auch Holz und Rinde); als *neutrales Entadasaponin* $C_{45}H_{66}O_{30}$ und *saures Entadasaponin* $C_{33}H_{56}O_{18}$ (auch $C_{18}H_{28}O_{10}$ oder $C_{52}H_{88}O_{28}$). — *E. polystachya* DC. (Rinde und Blätter). — *Calliandra portoricensis* BENTH. und *C. Houstoni* BENTH. (Wurzelrinde). — *Mimosa Saponaria* ROXB. (*M. sepiaria* BENTH.) (Rinde). — *M. acacioides* BENTH. (Samen); vermutlich! — *Enterolobium cyclocarpum* GRIESEB. und *E. Timbouva* MART. (Rinde). — *Piptadenia peregrina* BENTH. (Samen). — *Prosopis dubia* H. B. K. (Rinde). — *P. juliflora* DC. (Blätter). — *Tetrapleura Thonningii* BENTH. (Frucht und Rinde). — *Xylia dolabriformis* BENTH. (*Mimosa Acle* BL.) (Rinde). — (*Caesalpinioideae*): *Gleditschia triacanthos* L., Amerikanischer Bohnenbaum (Samen); *glycyrrhizin*ähnliche Substanz[1]. — *G. horrida* MAK. (Hülsen, Rinde und Samen); als *Gleditschia-Saponin* $C_{59}H_{100}O_{20}$. — *G. japonica* MIQ. (ebenso). — *G. ferox* DESF. und *G. orientalis* BOSC. (Hülsen). — *G. chinensis* LAM. (Hülse, Samen und Rinde). — *G. amorphoides* GRISEB. (anscheinend!). — *Mezeneurum sumatranum* W. et A. (Blätter). — *Gymnocladus canadensis* LAM. (*G. dioica* KCH.), „Kentucky-Kaffeebaum". — *G. chinensis* BAILL., „Seifenbaum"[2] (Samen). — *Cercis canadensis* L. und *C. chinensis* BUNGE (Blätter). — *Castanospermum australe* CUNN. (Blätter). — *Cassia marylandica* L. (Blätter und Samen). — *Caesalpinia Bonducella* FLEM. (Samen). — (*Papilionatae*): *Glycine Soja* SIEB. (*Soja hispida* MNCH.), Sojabohne (Same).

In Blättern und Rinden von *Milletia auriculata* BAK., *M. caffra* MEISN., *M. ferruginea* BAK., *M. pachycarpa* BENTH, *M. piscidia* WIGHT., *M. rostrata* MIQ. und *M. sericea* W. et A., anscheinend. — *M. atropurpurea* BENTH. (Samen). — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Kambialsaft). — *Bowdichia major* MART. (Wurzelrinde); als *Sicopirin* $C_{16}H_{12}O_5$. — *Trigonella foenum graecum* L., Bockshornklee (Samen); *Trigonella-Saponin* $C_{40}H_{44}O_{21}$. — *Galega officinalis* L. var. *alba* (Blätter). — *G. officinalis* L., Geisklee und *G. orientalis* LAM. (Samen). — *Medicago sativa* L., Luzerne, „Alfalfa" (Kraut); *Alfalfasaponin* $C_{27}H_{37}NO_{16}$. — *Dolichos speciosus* BOG. (Samen und Zweigrinde). — *Derris uliginosa* BENTH. (*Dalbergia heterophylla* WILLD.) (Rinde). — *Phaseolus multiflorus* LAM. var. *β-coccineus* (Wurzel); als *Phaseosaponin* $C_{50}H_{84}O_{20}$. — *P. radiatus* L. var. *aureus* PRAIN (Samen); drei verschiedene glucosidische Saponine (1932). — *Pachyrrhizus angulatus* RICH. — *Ononis spinosa* L., Dornige Hauhechel (Wurzel); als *Onon* C_{2}[illegible]
Onospin (anscheinend sekundär) $C_{24}H_{26}O_{10}$ und *Pseudoononin* [illegible]$_4O_1$[illegible] — Anscheinend auch in *O. hircina* L., *O. repens* L. und *O. antiquorum* L. (Kraut, Samen und Wurzeln).

In Blättern von *Oxytropis lapponica* GAUD. und vermutlich von *O. Lambertii* PURSH. — *Halimodendron argenteum* FISCH. (Blätter). — *Psoralea macrostachya* DC. (Samen und Blätter). — *Astragalus maximus* WILLD., *A. baeticus* L. (*A. lusitanicus* LAM.), *A. galegiformis* L. und *A. hamosus* L. (Samen). — *A. Sarcocolla* DYM.; im Gummi (*Sarcocolla*).

Glycyrrhizin[1] in folgenden: *Ononis spinosa* L., Dornige Hauhechel (Wurzel); anscheinend! — *Glycyrrhiza glabra* L., Süßholz (Wurzel = *Süßholzwurzel*); als K- und Ca-Salz. — *G. echinata* L. (ebenso). — Auch im Wurzelst. folgender: *G. glandulifera* KAR. et KIR. — *G. lepidota* PURSH. — *G. uralensis* FISCH. — *G. asperrima* L. u. a. — *Astragalus glycyphyllos* L., anscheinend! — *A. Sarcocolla* DYM. (im *Sarcocollin*), *Glycyrrhizin* zweifelhaft! — *Arachis hypogaea* L., Erdnuß (ganze Pflanze). — *Abrus precatorius* L., Paternostererbse (Blätter und Wurzel = „*Indische Liquiritia*"). — *Periandra dulcis* MART. (Wurzel). — *P. mediterranea* TAUB. (ebenso).

Fam. **Linaceae:** *Roucheria Griffithiana* PLANCH. (Rinde).

Fam. **Zygophyllaceae:** *Guajacum officinale* L., Guajacbaum (Rinde und Holz); *Guajacsaponin* $C_{22}H_{36}O_{10}$ und *Guajacsaponinsäure* $C_{21}H_{34}O_{10}$ (durch Hydrolyse Guajacsapogenin *Guagenin*, 1931), *Guajacblättersaponinsäure*. — *G. arboreum* DC. und *G. sanctum* L. (Blätter). — *Bulnesia Sarmienti* LOR. (Holz, Rinde, Wurzel, Blätter

[1] Siehe Note 1 auf S. 1133. [2] S. Note 1 auf S. 1137.

und Zweige); *Bulnesia-Saponin* $C_{22}H_{34}O_{10}$. — *Balanites aegyptiaca* WALL. (*B. Roxbourghii* PLANCH.), „Sump“ (Fruchtfleisch, Rinde und Wurzel); *Balanites-Saponin* $C_{18}H_{28}O_{10}$.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Dictamnus albus* L., Weißer Diptam (Wurzel = *Spechtwurz, Aschwurz*). — *Walsura piscidia* ROXB. (Rinde). — Im Samen von *Xanthoxylum alatum* ROXB.; im Holz von *X. Pentanome* DC., *X. piperitum* DC., Japanischer Pfeffer, *X. scandens* BL. und im Samen von *X. lanceolatum* POIR. (als „*Sioer*“). — (*Toddalioideae*): *Ptelea trifoliata* L. (Blätter). — *Choisya ternata* H. B. K. (Blätter).

Fam. **Burseraceae:** *Commiphora Playfairii* ENGL. (*Balsamodendron Pl.* HOOK. f.) (im Gummi).

Fam. **Polygalaceae:** *Polygala amara* L. (Wurzeln); *neutrales Saponin* $C_{34}H_{52}O_{20}$ und *saures Saponin* $C_{22}H_{36}O_{10}$; identisch mit *Senegin* und *Polygalasäure*. — *P. Senega* L., Senega-Kreuzblume (Wurzelstock = *Senegawurzel*); *Polygalasäure* $C_{22}H_{36}O_{10}$ und *Senegin* (*Senegasaponin*) $C_{18}H_{28}O_{10}$. — *P. alba* NUTT. (Wurzel = „*Falsche Senegawurzel*“) und *P. tenuifolia* (Wurzel = „*Japanische Senegawurzel*“). — In Blättern von *Polygala venenosa* JUSS., in Wurzelrinde von *P. major* JACQ., *P. angulata* DC., *P. Boykini* NUTT., *P. caracasana* H. B. K., *P. diversifolia* L., *P. latifolia* TORR., *P. pauciflora* WILLD., *P. purpurea* NUTT., *P. sanguinea* MICHX., *P. chamaebuxus* L., *P. monticola* H. et B., *P. virginica*, *P. paniculata* L. und *P. monnina*, *P. vulgaris* L., Gemeine Kreuzblume (Kraut). — *Xanthophyllum lanceolatum* BOERL. (Samen = „*Ölnüsse von Singapore*“). — *Badiera diversifolia* DC., anscheinend. — In Wurzel und Rinde von *Monnina polystachia* R. et P., *M. salicifolia* R. et P. und *M. pterocarpa* R. et P., als „*Monninin*“. — *Securidaca longepedunculata* FRES. (Wurzelrinde); *saures* und *neutrales Saponin.*

Fam. **Euphorbiaceae:** *Mercurialis annua* L., Jähriges Bingelkraut (Kraut und Samen); *saures* und *neutrales Saponin.* — *M. perennis* L., Ausdauerndes Bingelkraut (ebenso); ob mit vorigem identisch, ist nicht sicher. — *Baccaurea javanica* MÜLL. (*Adenocrepis j.* MIQ.) (Rinde). — *Jatropha multifida* L. (Blätter der rotblühenden Art). — *Euphorbia Peplus* L., Garten-Wolfsmilch (Kraut); *neutrales* und *saures Saponin.* — *E. helioscopia* L. (*Tithymalus h.* SCOP.), Sonnenwendige Wolfsmilch, ebenso. — In Wurzelrinde von *Phyllanthus distichus* MÜLL., *Ph. urinaria* L., *Ph. Emblica* WILLD., *Ph. brasiliensis* MÜLL., *Ph. piscatorum* H. B. K., *Ph. Conami* SW. und *Ph. falcatus* SW. — *Lebidieropsis orbicularis* MÜLL. (*Cleistanthus collina* BENTH. (Rinde).

Fam. **Celastraceae:** *Lophopetalum toxicum* LOHER. (Rinde); vielleicht identisch mit *Glucosid Lophopetalin* (*Rabelaisin*).

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Pavia* L., Rote Kastanie (Wurzel). — *A. Hippocastanum* L., Roßkastanie (Samen = *Kastanien*); als *Roßkastanien-Saponin* $C_{16}H_{24}O_{10}$, *Aphrodaescin* $C_{52}H_{82}O_{23}$ ($C_{23}H_{38}O_{10}$), *Argyraescin* $C_{54}H_{86}O_{24}$ (oder $C_{22}H_{36}O_{10}$).

Fam. **Sapindaceae:** *Pappea capensis* ECKL. et KEYH. (Preßkuchen). — *Dodonea viscosa* JACQ. — *Nephelium lappaceum* L. (Fruchtschale). — *N. longana* CAMB. (Samen). — In Früchten von *Sapindus trifoliata* L., Seifenbaum[1], *S. utilis* TRAB., *S. viricata* ST. HIL. (hier Rinde), *S. acuminata* RAFIN., *S. balica* RADL., *S. manatensis*, *S. oahuensis* HILL., *S. vitiensis* GRAY, *S. marginata* WILLD., *S. senegalensis* POIR., *S. rubiginosus* ROXB. und *S. Mukorossi utilis* TRAB. — *S. Rarak* DC. (Früchte), *Rarak-Saponin* $C_{24}H_{42}O_{15}$. — *S. Saponaria* L., Seifenbaum[1] (Frucht, Rinde und Blätter); *Sapindus-Sapotoxin* $C_{17}H_{26}O_{10}$. — *S. Mukorossi* GAERTN. (Fruchtfleisch und Rinde); wahrscheinlich mit vorigem identisch. — *Deinbollia Nyikensis* BAK. (Wurzelrinde). — *Dialopsis africana* RADL. (Samen). — *Atalaya*-Arten (Samenschalen). — *Athyana*-Arten (ebenso). — In Früchten von *Blighia sapida* KON. (*Cupania s.* KON., Frucht als *Akee-Apple*) und *Cupania regularis* BL. — *Bridgesia*-Arten (Samenschalen). — *Cardiospermum Halicababum* L. (Blätter und Wurzel). — *Conchopetalum-Spec.* (Samenschale). — *Cossignia-Spec.* (ebenso). — *Diatenopteryx-Spec.* (ebenso). — *Dilodendron*-Spec. (Blätter). — *Dodonaea viscosa* JACQ. (Blätter und Embryo).

Doratoxylum-Arten (Embryo). — *Elattostachys*-Spec. (Früchte). — *Exothea-Arten* (Samenschale und Embryo). — *Erythrophysa-Arten* (Samenschale). — *Filicium-Arten* (Früchte). — *Ganophyllum falcatum* BL. (Rinde und Embryo). — *Guioa*-Species (Früchte). — *Haplocoelum inopleum* RADLK. u. a. H.-Arten (Blätter, Früchte und Embryo). — *Harpullia arborea* RADLK. und *H. rupestris* BL. (*H. cupanoides* ROXB.) (Rinde). — *H. thanatophora* BL. (Embryo). — *Hippobromus*-Arten (Fruchtschalen). — *Hypelate trifoliata* (Blätter). — *Jagera*-Spec. (Frucht). — *Koelreuteria-Arten* (Samenschale). — *Lepidopetalum*-Species (Früchte). — *Lepisanthes heterolepsis*

[1] „*Seifenbaum*“ ist auch *Quillaja Saponaria* (Rosaceae), *Gymnocladus chinensis* (Leguminosae) sowie *Sapindus Saponaria.*

BL. (ebenso). — *Llagunosa*-Arten (Samenschale). — *Magonia pubescens* ST. HIL. und *M. glabrata* ST. HIL. (Samen, Blätter und Wurzelrinde). — *Otophora amoena* BL. (Früchte). — *Paullinia sorbilis* MART. und *P. Cupana* H. B. et K. (Samenschale). — *Pancovia Delavayi* FRANCH. (*Erioglossum D.* FR.) (Früchte). — *Pometia glabra* FORST. und *P. tomentosa* FORST. (ebenso). — *Pseudima frutescens* RADLK. (ebenso).

In Blättern von *Sarcopteryx squamosa* RADLK. (*Sapindus s.* ROXB.) und *S. melanophloea* RADLK. — *Serjania piscatoria* RADLK., *S. cuspidata* CAMB. und *S. ichthyoctona* RADLK. (Blätter). — *Smelophyllum*-Species (ebenso). — *Stocksia*-Arten (Samenschale). — *Talisia esculenta* RADLK. (*Sapindus e.* ST. HIL.) (Wurzel); fraglich! — *Trigonachras*-*Species* (Früchte). — *Tripterodendron*-Species (Blätter). — *Valenzuelia*-Species (Blätter). — *Xyrospermum acuminatum* RADLK. und *X. laciniatum* L. (Früchte und Blätter).

Fam. **Rhamnaceae:** *Helinus ovatus* E. MEYER (Blätter). — *Colletia cruciata* GILL. et HOOK. (Zweige und Stamm), als *Currosaponin.* — *C. spinosa* LAM. (Blätter). — In Blättern und zum Teil in Samen von *Ceanothus americanus* L., Seckelblume, *C. azureus* DESF., *C. integerrimus* HOOK., *C. ovatus* DESF., *C. thyrsiflorus* ESCHW. und *C. velutinus* DOUGL., „Mountain Balm". — *Colubrina reclinata* BROGN. — *C. asiatica* BROGN. (Rinde). — *Discaria serratifolia* BENTH. (Blätter). — *Gouania domingensis* L. (Stiele). — *G. tomentosa* JACQ. (Rinde). — *Zizyphus Joazeiro* MART. (Wurzel).

Fam. **Elaeocarpaceae:** *Monoceras robustum* MIQ. (Rinde und Blätter). — *Sloanea javanica* SZYSZ. (Rinde); als *A*- und *B-Sloanein.* — *Elaeocarpus grandiflorus* SM. (Blätter). — *E. macrophyllus* BL. und *E. ovalis* MIQ. (Blätter und Rinde).

Fam. **Tiliaceae:** *Tilia cordata* MILL. und *T. platyphyllos* SCOP., Winter- und Sommerlinde (Blüten). — *Grewia piscatorum* HANCE und *G. ferruginea* HOCHST.

Fam. **Caryocariaceae:** *Caryocar glabrum* PERS. (*Rhizobolus g.* CORN.) und *C. amygdaliferum* CAVAN. (Samenkerne).

Fam. **Theaceae:** *Camellia assamica* L. (*Thea chinensis* L. var. *assamica*), Assam-Tee (Samen); als *Assamin* $C_{18}H_{28}O_{10}$ und *Assaminsäure.* — *C. japonica* L., Japanischer Ziertee, Camelie (Samen); als *Camellin* oder *Camellia-Saponin* $C_{57}H_{90}O_{28}$. — *C. Sasangua* THBG. (Samen); *Sasanguasaponin* $C_{73}H_{118}O_{30}$ (1930). — *C. theifera* GRIFF. (*Thea chinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Samen und Zweige); *Teesaponin* $C_{18}H_{28}O_{10}$. — *Schima Noronhae* REINW. (*Gordonia javanica* HOOK.) (Rinde und Blätter); als *Schimasaponin* und *Schimasaponinsäure.* — *Sch. Wallichii* CHOIS. (Blätter). — *Gordonia excelsa* BL. (ebenso). — *Adinandra lamponga* MIQ. (Blätter). — *Stuartia Pseudo-Camellia* MAX. (Holz und Rinde). — *Ternstroemia Toquian* F. VILL. (Rinde). — In Blättern folgender: *T. gedehensis* TEIJSM. — *Pyrenaria serrata* BL. var. *oidocarpa* BOERL. — *Saurauja cauliflora* DC. var. *crenula* BOERL. — *Laplacea subintegerrima* MIQ. (*Haemocharis s.* MIQ.).

Fam. **Guttiferae:** *Calophyllum Calaba* Jacq. (Blätter). — *C. Inophyllum* L., „Tamanu", und *C. montanum* VIEILL. (ebenso); anscheinend! — *Hypericum perforatum* L. (*H. vulgare* LAM.), Johanniskraut, und andere H.-Arten (Kraut).

Fam. **Violaceae:** *Viola odorata* L., Wohlriechendes Veilchen (Wurzelstock). — *V. tricolor* L., Stiefmütterchen (Kraut).

Fam. **Flacourtiaceae:** *Gynocardia odorata* R. BR. (*Hydnocarpus o.* AIT.); Fruchtfleisch.

Fam. **Passifloraceae:** *Modecca trilobata* ROXB., anscheinend! — *Carica Papaya* L., Melonenbaum (Blätter); unsicher, ob Saponin?

Fam. **Begoniaceae:** In einigen *Begoniaceen* (Species nicht angegeben).

Fam. **Cactaceae:** *Cereus gummosus* ENGELM. (Droge); als *Cereinsäure* $C_{66}H_{116}O_{28}$, Saponin identisch mit dem S. von *Yucca* s. S. 1133, Fam. Liliaceae.

Fam. **Penaeaceae:** *Penaea Sarcocolla* L., *P. mucronata* L. und *P. squamosa* L.; *Glycyrrhizin*[1].

Fam. **Thymelaeaceae:** *Dirca palustris* L. (Blätter).

Fam. **Lecythidaceae:** *Barringtonia insignis* MIQ. (Wurzel- und Stammrinde). — *B. Vriesei* TEIJSM. et BINN. (Rinde und Samen), als *Barringtonia-Saponin* $C_{18}H_{28}O_{10}$. — *B. speciosa* GAERTN. (Samen); *Barringtonin* $C_{18}H_{28}O_{10}$. — *B. racemosa* L. — *Chydenanthus excelsus* MIERS. (Samen); *Chydenanthin* $C_{21}H_{34}O_{10}$. — *Lecythis amara* AUBL. (Rinde). — *Napoleona Whitfieldii* HOUTT. (Blätter).

Fam. **Combretaceae:** *Combretum bracteosum* BRANDIS (Blätter).

Fam. **Araliaceae:** *Panax repens* MAXIM. (Rhizom), *Panaxsaponin* $C_{24}H_{40}O_{10}$ ($C_{24}H_{34}O_4(OH)_6$), neben *Panaxtoxin* (1932). — *P. Ginseng* C. A. MEYER (Wurzel = *Echte Ginsengwurzel*); Saponin *Panaquilon*, nach neueren (1932) *Panaxin* $C_{38}H_{66}O_{12}$ oder $C_{36}H_{68}O_{12}$. — *P. quinquefolium* L. (Wurzel = *Amerikanische Ginsengwurzel*); Saponin *Panaquilon.* — *P. fruticosus* L. (Blätter und Wurzel). — *Kalopanax ricini-*

[1] Siehe Note auf S. 1133.

folium MIQ. (Stamm- oder Wurzelrinde); zwei Saponine *Kalosaponin* und *Kalotoxin* (durch Hydrolyse Prosapogenin *Isokalotoxin* und *Kalosapogenin*) (1932). — *Hedera Helix* L., Efeu (Blätter, Frucht und Samen); *α-Hederin* $C_{42}H_{66}O_{11}$. — *Aralia montana* BL. (Rinde und Blätter); *Saponin* A_1, A_2 und *B*. — *A. spinosa* L. (Rinde und Wurzel); als *Araliin*. — *A. chinensis* L. var. *glabrescens* (Wurzelrinde). — *A. japonica* THBG. (Blätter). — *A. Sieboldii* hort. (*Fatsia japonica* DC. et PLAN. (Blätter); als *Fatsiasapotoxin* $C_{37}H_{62}O_{10}$ und *Fatsin* $(C_{31}H_{53}O_{20})n$. — *Polyscias nodosa* SEEM. (Blätter); *α-Saponin* $C_{25}H_{42}O_{10}$ und *δ-Saponin* $C_{22}H_{35}O_{10}$. — *Trevesia sundaica* MIQ. (Rinde und Blätter); mit vorigem nicht identisch! — *Heptapleurum emarginatum* SEEM. und *H. ellipticum* SEEM. (*Paratropia e.* MIQ.) (Blätter).

Fam. **Umbelliferae:** *Myrrhis odorata* SCOP., Myrrhenkerbel, *Glycyrrhizin*[1]. — *Chaerophyllum odoratum* LAM. (Kraut); ebenso. — In Blättern von *Eryngium amethysticum* L., in Wurzeln von *E. campestre* L., Feld-Männertreu, *E. foetidum* L., „Walang doeri", *E. maritimum* L., Meerstrands-Männertreu, und *E. planum* L. — *Pimpinella Saxifraga* L., Gemeiner Bibernell (Wurzel); *Pimpinella-Saponin* $C_{23}H_{36}O_{18}$. — *P. magna* L., Großer Bibernell (Wurzel). — *Sanicula marylandica* L. (Wurzel). — *S. europaea* L., Sanikel (ganze Pflanze).

Fam. **Primulaceae:** *Anagallis femina* MILL. und *A. coerulea* SCHR. (Wurzel und Kraut). — *A. arvensis* L., Ackergauchheil (Same und Wurzel); *neutrales Saponin*, ähnlich *Senegin* und *Quillajasapotoxin*, und *saures Saponin*, ähnlich *Polygalasäure*.

Als *Cyclamin*[2] (*Arthanitin*) $C_{36}H_{56}O_{18}$ (oder $C_{20}H_{34}O_{10}$) in folgenden Arten: *Cyclamen europaeum* L., Alpenveilchen (Knolle). Auch in Knollen folgender Species: *C. graecum* LK. — *C. repandum* SIBTH. — *C. Coum* MILL. — *C. hederaefolium* AIT. — *C. neapolitanum* TEN. — *C. persicum* SIBTH. — *C. latifolium* SIB. — In Blättern und Blüten von *Primula acaulis* HILL., Stengellose Primel, *P. hirsuta* ALL., Rauhhaarige Primel, *P. inflata* LEHM., *P. columnae* TEN.; in ganzer Pflanze von *P. grandiflora* LMK., *P. Auricula* L., Aurikel, *P. farinosa* L., Mehlige Primel. — *P. japonica* GR., *P. Cockburniana* HEMSL., *P. minima* L., *P. pubescens* LOISL., *P. spectabilis* TR., *P. Clusiana* TAUSCH und *P. sinensis* LINDL. — *P. officinalis* JACQ., Schlüsselblume (Wurzelst.); neben *Primulasäure* (*Primulin*).

P. Sieboldii MORR., „Sakuraso" (Wurzelstock); als *Sakurasosäure*, vielleicht identisch mit *Primulasäure*. — *P. elatior* JACQ., Gartenprimel (Wurzel); als *Eliator-Saponin*. — *Trientalis europaea* L. (Wurzelstock). — *Androsace chamaejasme* KOCH., *A. lactea* L., *A. carnea* L. und *A. villosa* L. (ganze Pflanzen). — *Aretia Vitaliana* MURR. (ebenso). — *Cortusa Mathioli* L. (Blätter). — *Samolus Valerandi* L. (ganze Pflanze). — *Soldanella alpina* L., *S. montana* WILLD., *S. pusilla* BEMG., *S. minima* HOPPE u. *S. umila* BG.[4] (ganze Pflanze). — *Lysimachia Nummularia* L., Pfennigkraut, *L. nemorum* L. (Kraut). — *L. vulgaris* L., Gilbweiderich (Rhizom).

Fam. **Myrsinaceae:** *Aegiceras majus* GAERTN. (Rinde und Samen); als *Aegiceras-Saponin* $C_{22}H_{30}O_4(OH)_6$. — *Maesa pirifolia* MIQ. (Rinde und Blätter). — In Rinde und Blättern einiger *Ardisia-Arten*, vermutlich von *Ardisia Basaal* RÖM. et SCH. (*Embelia robusta* ROXB.) und *A. Tseriam-Cottam* A. DC.

Fam. **Sapotaceae:** *Argania Sideroxylon* RÖM. et SCHULT. (*Sideroxylon spinosum* L.), „Argan tree" (Samen und Preßkuchen); als *Arganin*, identisch mit *Sapotin*. — *Achras Sapota* L., Sapotillbaum (Blätter, Samen und Rinde), *Achras-Saponin* $C_{37}H_{64}O_{18}$ (oder $C_{21}H_{34}O_{10}$) und *-Sapotin*[3] $C_{29}H_{52}O_{20}$. — *A. Sapota* L. var. *sphaerica* BEG. (Samen); von anderen auch *Sapotinin* benannt. — *Bassia longifolia* L. (*Illipe Malabrorum* KOEN.) (Samen = *Movrasamen*), *Movrin* $C_{17}H_{26}O_{10}$ (nach anderen $C_{51}H_{84}O_{32}$). — *B. butyracea* ROXB., Indischer Butterbaum (Samen); anscheinend! — *B. latifolia* ROXB. (*Illipe l.* ENGL.), „Moatree", Mahwabaum (Samen = *Illipenüsse* und Blätter), *Illipe-Saponin* $C_{17}H_{26}O_{10}$. — *Payena Leerii* B. et HOOK. (Samen). — *P. Suringariana* var. *Junghuhniana* BURCK. (*Bassia sericea* BL.). — *Palaquium borneense* BURCK. (Samen). — *P. Beauvisage* BURCK (Blätter).

Mimusops hexandra ROXB., Rayanbaum; *M. Djave* ENGL., Djavebaum (Samen = *Njarinüsse*) und *M. coriacea* (Samen); angeblich! — *M. Elengi* L. (Samen); *Mimusopssaponin* $C_{37}H_{64}O_{18}$; Saponin auch in Rinde und Blüten, ob mit Samensaponin identisch, ist nicht angegeben. — *M. Kauki* L. (Samen). — *Sideroxylon bancanum* BURCK (Blätter). — *S. indicum* BURCK (Blätter und Rinde). — *S. Richardi* v. MÜLL. (Rinde), als *Glycyrrhizin*[1]. — *Lucuma glycyphloea* MART. et EICHEL (Rinde = *Monesiarinde*); *Monesin*, auch *Glycyrrhizin*[1]. — *Illipe Maclayana* F. v. M. (Samen); als *Maclayin* $C_{17}H_{32}O_{1}$ *Autranella congolensis* CHEV., „Kolo" (Samen). —

[1] Siehe Note auf S. 1133. [2] Siehe Note 1 auf S. 988.
[3] Nicht zu verwechseln mit dem Bitterstoff *Sapotin* und Alkaloid *Sapotin*.
[4] Nicht im *Index Kewensis!* Vielleicht Druckfehler?

Baillonella toxisperma PIERRE (Samen = „*Djave*"-*Samen*). — *Dumoria Heckeli* PIERRE (ebenso). — *D. africana* CHEV., „Yaka-Yaka" (wie vorige). — *Chrysophyllum Cainito* DC. (*Lucuma C.*), Cainito, und *Ch. Roxbourghii* DON. (Samen).

Fam. **Styraceae:** *Styrax japonicus* SIEB. et ZUCC. (Fruchtschale); *Jegosaponin* $C_{55}H_{80}O_{25}$ (nach anderen [1927] $C_{61}H_{96}O_{27}$).

Fam. **Oleaceae:** *Forsythia intermedia* ZAB. (Blätter). — *F. suspensa* VAHL. (Samen). — *Phillyrea media* L. (Blätter und Samen).

Fam. **Loganiaceae:** *Nicodemia diversifolia* TEN. (Blätter). — *Buddleia globosa* HOPE und *B. diversifolia* TEN. (Blätter). — *B. Lindleyana* FORT. und *B. variabilis* HEMSL. (ebenso). — Wahrscheinlich auch in Blättern und Zweigen von *B. madagascariensis* LAM., *B. brasiliensis* JACQ., *B. currifolia* LINDL. und *B. verticillata* H. B. et K.

Fam. **Gentianaceae:** *Exacum affine* BALF. (Blätter).

Fam. **Apocynaceae:** *Nerium odorum* SOL. (Rinde, Samen und Wurzel); als *Neriodorein*. — *Strophanthus gratus* FRANCH. (*St. glaber* CORN.) (Samen); *g-Strophantinsäure* $(C_{21}H_{34}O_{10})_4$. — *St. Letei* MERR. (Stamm- und Wurzelrinde). — *Vinca minor* L., Immergrün (Blätter), ob Saponin, ist fraglich.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Xymalobium undulatum* R. BR. (Wurzel = „*Chonga*"). — *Marsdenia Condurango* REICHB. (*Condurangorinde*); als *Condurangin*[1]. — *Vincetoxicum officinale* L., Gemeine Schwalbenwurz (Wurzelstock); als *Asclepiassäure*.

Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea maritima* R. BR. (*Convolvulus brasiliensis* L.) (Wurzel).

Fam. **Polemoniaceae:** *Polemonium reptans* L. (Blätter). — In Samen von *P. boreale* AD., *P. Richardsoni* GRAH (*P. humile* WILLD.), *P. pauciflorum* WATTS., *P. flavum* GREENE und *P. gracile* WILLD. — *Cantua buxifolia* LAM. und *C. pyrifolia* JUSS. — In Blättern bzw. Samen von *Gilia aggregata* SPR., *G. laciniata* RUIZ et PAV., *G. achilleifolia* BENTH. und *G. nivalis*. — *Cobaea scandens* CAV. (Blätter).

Fam. **Borraginaceae:** *Pulmonaria officinalis* L., Lungenkraut (Kraut).

Fam. **Verbenaceae:** *Duranta brachypoda* TOD. (Früchte). — *D. rostrata* hort. BOG. (Blätter). — *D. Plumieri* JACQ. (ebenso). — *D. Ellisia* L. (ebenso); zweifelhaft!

Fam. **Labiatae:** *Thymus vulgaris* L., Thymian (Kraut). — *Lamium album* L., Weißer Bienensaug (Kraut und Wurzel). — *Galeopsis ochroleuca* LAM. (Kraut); *neutrales* und *saures Saponin*. — *Collinsonia canadensis* L. (Wurzelstock). — *Eremostachys superba* ROYLE.

Fam. **Solanaceae:** *Solanum nigrum* L., Schwarzer Nachtschatten (Beeren). — *S. mammosum* L. (Früchte). — *S. verbascifolium* L. (Kraut und Beeren). — *S. sodomaeum* L. (Beeren). — *S. Lycopersicum* L., Tomate (Frucht). — *S. Dulcamara* L., Bittersüß (Wurzel, Blätter und Beeren); *Dulcamarin*. — *Fabiana imbricata* R. et PAV. (Blätter); saponinartige Substanz. — *Acnistus cauliflorus* SCHOTT. und *A. arborescens* SCHLECHT. (Wurzelrinde). — *Cestrum laevigatum* SCHLECHT., *C. sessiliflorum* SCHOTT. und *C. Sendnerianum* MART. (Wurzel, Blätter, Rinde und unreife Beeren).

Fam. **Scrophulariaceae:** *Verbascum sinuatum* L. (Früchte); *Verbascumsaponin* $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$? — *V. phlomoides* L. (Frucht, auch Blüten = *Wollblumen*). — *V. thapsiforme* SCHR., Großblumiges Wollkraut (Frucht). — *V. Thapsus* L., Königskerze (Frucht und Blüten). — *Limosella aquatica* L. (Kraut). — *Leptandra virginica* NUTT. (Wurzelstock); vielleicht identisch mit dem Glykosid *Leptandrin*. — *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter und Samen), *D. ambigua* MURR. (*D. grandiflora* LAM.), Großblütiger Fingerhut (Blätter), u. a. D.-Arten; *Digitonin* $C_{54}H_{92}O_{28}$ (oder $C_{55}H_{90}O_{29}$), *Digitsaponin*, *Gitonin* $C_{49}H_{80}O_{23}$ u. a., s. Digitalis-Glucoside.

Fam. **Bignoniaceae:** *Bignonia inaequalis* DC., „Omabarklak", und *B. venusta* GAWL. (Rinde). — *Jacaranda Copaia* DON. (Frucht und Rinde ?).

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Chiococca brachiata* R. et P. (*Ch. anguifuga* MART. und *Ch. racemosa* JACQ.) (Wurzel = *Schneebeerenwurzel*, *Caincawurzel*), *Caincasäure* $C_{22}H_{36}O_{10}$ und *Caincin* $C_{40}H_{64}O_{18}$. — *Randia dumetorum* LAM. (Frucht; Pericarp und Samen); *Randiasaponin* $C_{20}H_{32}O_{10}$ und *Randiasäure* $C_{30}H_{52}O_{10}$. — *Mussaenda frondosa* L. (Rinde, Frucht und Wurzel). — *Basanacantha spinosa* var. *ferox* SCHUM., Wilder Jasmin (Rinde). — *Cephalanthus occidentalis* L., „Buttom bush" (Rinde). — (*Coffeoideae*): *Mitchella repens* L. (Früchte). — *Psychotria Ipecacuanha* MÜLL.-ARG. (*Ipecacuanha officinalis* ARR.), Brechwurzel (Wurzelstock = *Echte Ipecacuanha*- oder *Brechwurzel*).

Fam. **Caprifoliaceae:** In Blättern von *Lonicera Caprifolium* L., Echtes Geisblatt, *L. japonica* THBG., *L. Ledebourii* ESCH., *L. Marrowii* GRAY, *L. Standishii* HOOK., *L. tatarica* L., Tatarisches Geisblatt, *L. tomentella* H. et TH., *L. Xylosteum* L., Heckenkirsche u. a. — *Viburnum macrophyllum* THBG. (Blätter). — *Symphoricarpus racemosus* L., Schneebeere, und *S. mollis* NUTT. (ebenso). — *Sambucus*

[1] Siehe auch S. 1227.

nigra L., Schwarzer Holunder, Flieder (Blüten). — *Abelia uniflora* R. BR. (Blätter). — *Diervilla lutea* PURSH. (*D. canadensis* WILLD.) (Wurzel). — *D. japonica* DC. (*Weigelia j.* THBG.), Weigelie (Blätter).

Fam. **Dipsacaceae:** *Succisa pratensis* MÖNCH. (*Scabiosa succisa* L.), Teufelsabbiß (Wurzelstock).

Fam. **Cucurbitaceae:** *Echinocystis oregana* COGN. (*E. fabacea* TORR.), „Wild Cucumber" (Wurzel); als *Megarrhin.* — *Cucumis dipsaceus* EHRENB. und *C. Sacleuxii* DUCH. (Samen). — *C. metuliferus* MEY. (Blätter). — *Cucurbita maxima* DUCH., Riesenkürbis (Samen). — *Anisoperma passiflora* MANSO (Samen); als „*Anisospermin*". — *Lagenaria vulgaris* DC. (*Cucumis Lagenaria* L.), Flaschenkürbis (Samen). — *Luffa aegyptiaca* MILL. (*L. cylindrica* RÖM.) und *L. operculata* COGN. (Frucht); vielleicht identisch mit Bitterstoff *Luffein.*

Fam. **Compositae:** *Baccharis trinervis* PERS. (Blätter). — *Bellis perennis* L., Gänseblümchen. — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Kraut). — *Xanthisma texanum* DC. (Kraut). — *Zinnia linearis* BENTH. und *Z. elegans* JACQ. (Blätter und Blüten). — *Spillanthes Acmella* MURR. (*Sp. brasiliensis* SPG.) (Blütenköpfe). — *Tussilago Farfara* L., Huflattich (Blätter). — *Eupatorium Rebaudianum* BERT., Paraguay-Süßstoffpflanze (Blätter und Stengel); als *Rebaudin*[1] (und *Eupatorin?*) neben einem *sauren Saponin.* — *E. canabinum* L., Wasserdost, *E. purpureum* L. und *E. ageratoides* L. (Blätter und Blüten), *Eupatorin.* — *Dimorphotheca pluvialis* MNCH. und *D. Ecklonis* DC. (Samen). — *Oldenburgia arbuscula* DC. (Blätter). — *Mutisia viciifolia* CAV. (Samen und Blätter). — *Olearia macrodonta* BAK. (Kraut). — *Solidago Virga-aurea* L., Gemeine Goldrute (Kraut = *Herba Solidaginis Virgaaureae*). — *S. serotina* AIT. (Blätter). — *Grindelia robusta* NUTT. (Blätter und Blütenköpfe als „*Grindelia*"); „Oleoresin", nach MERCK *Grindelin.* — *G. squarrosa* DUN. (ebenso).

Schachtelhalme:

Fam. **Equisetaceae:** *Equisetum arvense* L., Ackerschachtelhalm (Schachtelhalmpulver), Saponin *Equisetonin* $C_{27}H_{48}O_6$. — *E. limosum* L., Schlammschachtelhalm, *E. maximum* LMK., *E. silvaticum* L., Wald-Schachtelhalm (ebenso) 1931.

Farne:

Fam. **Gleicheniaceae:** *Gleichenia flabellata* R. BR. (Blätter).

Fam. **Polypodiaceae:** *Davallia trichosticha* HK. und *D. platyphylla* DON. (Sporen). — *Polypodium vulgare* L. und *P. pennatifidum* METT. (Wurzelst.), *Glycyrrhizin*[2].

Moose:

Fam. **Polytrichaceae:** *Polytrichum commune* L., Haarmoos. (Kraut).

Algen:

Fam. **Oscillatoriaceae** (*Cyanophyceae*): *Oscillaria prolifica.*

28. Digitalisglucoside.

Von **RICHARD LILLIG**, Darmstadt.

A. Glucoside der Digitalis purpurea LINNÉ.

Der rote Fingerhut wird schon 1640 von PARKINSON in seinem Theatrum botanicum empfohlen, erscheint 1650 in der Londoner, 1732 in der Pariser Pharmakopöe und 1771 in der Pharm. Württembergica. Erst der englische Arzt und Botaniker WILLIAM WITHERING (1741—1799) erkannte die besonderen Eigenschaften dieser Pflanze und führte sie 1775 in die Therapie als Herzmittel ein, während sie vorher wahrscheinlich als Mittel gegen Epilepsie angewandt wurde; sie ist seitdem sehr oft Gegenstand chemischer und pharmakologischer Untersuchungen gewesen.

Da die wirksamen Bestandteile pflanzlicher Arzneimittel früher mit Vorliebe unter der Beifügung der Endung „in" nach der betreffenden Pflanze bezeichnet wurden, so haben die meisten Forscher die von ihnen gefundene und nach ihrer Ansicht wirksame Substanz der Digitalis „Digitalin" genannt. In manchen Fällen dienten nicht nur Blätter, sondern auch die Digitalissamen zur Untersuchung, wobei die erhaltenen Resultate ohne weiteres auf die Blätter übertragen wurden. Je nach ihrer Herstellungsart besaßen diese Digitaline verschiedene Eigenschaften, teilweise hatten sie nur den Namen gemeinsam. Bei Einführung

[1] S. hierzu *Rebaudin* S. 1229 Nr. 88. [2] Siehe Note auf S. 1133.

neuer Benennungen erhielten oft dieselben Substanzen verschiedene Namen, und umgekehrt wurde derselbe Name für verschiedene Substanzen verwendet. Außerdem hatten die Untersucher je nach ihrer Darstellungsweise bei der großen Empfindlichkeit der Digitalisglucoside gegen allerlei Einflüsse oft Zersetzungsprodukte in Händen. Auf diese Weise und mit Einführung der vielen Namen für die aus der Digitalis hergestellten Spezialpräparate ist eine grenzenlose Verwirrung in der Digitalisnomenklatur angerichtet, wie sie sonst auf dem Gebiete der Pharmazie und Pharmakologie beispiellos ist.

Die in den ersten Jahren der Digitalisforschung isolierten Digitaliskörper waren extraktartige, harzige Produkte, z. B. die 1809 von DESTOUCHES, 1812 von HAASE und REIN, später von BOUJEAU und TROMMSDORF beschriebenen Körper. LE ROYER braucht für ein im Jahre 1821 unter Druck hergestelltes ätherisches Extrakt zuerst den Namen Digitalin. BRANDES, ferner DULONG reinigen die alkoholischen Auszüge mit Bleioxyd bzw. Bleiacetat und gewinnen nach Entfernung des Bleies durch Extraktion mit Äther Digitaline. Das von LANCELOT beschriebene Digitalisprodukt ist nur ein Zersetzungsprodukt; RADIG beschreibt einen in Äther löslichen Körper, das Pikrin, und einen in Äther unlöslichen, das Scaptin. Beide Produkte waren jedenfalls Zersetzungsprodukte. Um Zersetzung durch Eindampfen des sauer reagierenden Pflanzensaftes zu vermeiden, setzen HENRY Magnesiumcarbonat, WALDING Magnesiumoxyd vor dem Eindampfen zu. ENGELHARDT hält eine flüchtige, ölige Substanz, die er Digitalinum fluidum bezeichnet, für den wirksamen Bestandteil.

Im Jahre 1842 wurde von der Société de pharmacie in Paris zum vierten Male seit 1835 eine Preisarbeit über Digitalisbestandteile ausgeschrieben; diesen Preis erhielten HOMOLLE und QUEVENNE. Die Forscher fällten den wäßrigen, mit Bleiacetat gereinigten Auszug der Blätter mit Tannin, zerlegten die Tannatverbindung mit Bleiglätte und erhielten so ein Rohprodukt, aus dem sie durch Behandlung mit einem Gemisch von neun Zehntel Äther und ein Zehntel Alkohol verschiedene Körper isolierten. In diesem Gemisch lösten sich zwei Körper: La Digitaline und la Digitalose oder Digitalosin, ungelöst bleibt ein dritter Stoff, von ihnen le Digitalin oder Digitalon benannt. Aus dem Ätherextrakt wird mit 60proz. Alkohol das Digitalin herausgelöst, während Digitalose zurückbleibt. Die Forscher beschreiben noch einen Stoff, den sie mit Digitalidin oder la Digitalide bezeichnen. Dieser Körper haftet dem Digitalin stark an und verleiht ihm die Wasserlöslichkeit, so daß es sich dabei um ein Saponin handeln konnte. Das im Jahre 1866 erschienene französische Arzneibuch läßt das von HOMOLLE hergestellte Digitalin aufnehmen, doch wird nochmaliges Lösen in Chloroform und Verdampfen des letzteren vorgeschrieben, da das HOMOLLEsche Digitalin nicht völlig in Chloroform löslich war. So entstand das Digitaline chloroformique, das später von der Pharmak. Belg. II aufgenommen wurde und deswegen auch die Bezeichnung Digitalinum gallicum amorph führt. Auf ähnliche Weise wie HOMOLLE stellte in Deutschland WALZ Digitalin her; in seinem Rohdigitalin unterscheidet er drei Stoffe. Das in Äther lösliche Digitalicrin, reines Digitalin, das bei der Wasserextraktion des mit Äther gereinigten Produktes krystallinisch zurückbleibt, und das wasserlösliche Digitasolin. In seinen späteren Veröffentlichungen werden von WALZ wieder neue Namen eingeführt; die Namen Digitalicrin werden in Digitalacrin, was Digitalin war, in Digitaletin und das Digitasolin in Digitalin umgeändert. Digitalosmin nennt WALZ das riechende Prinzip der aus dem Kraute durch Dampfdestillation erhaltenen perlmutterglänzenden Schuppen. Da die Herstellung zuerst aus dem wäßrigen Auszuge, dann aus dem alkoholischen Extrakte erfolgte, so ist es verständlich, daß die Eigenschaften nicht stets dieselben waren und WALZ einmal in Wasser lösliche, dann wieder unlösliche Produkte erhielt. Spätere Untersuchungen von WALZ bringen wieder neue Namen, ohne die Sache zu fördern, wohl aber um die Nomenklatur noch mehr zu verwirren. Das Digitalin WALZ war eine Zeitlang als deutsches Digitalin Handelsprodukt, doch ist dieses mit dem zur Zeit üblichen Handelsprodukt Digitalinum germanicum nicht identisch, da dieses aus Samen hergestellt wird. Bemerkenswert ist, daß LUDWIG in dem WALZschen Digitalin Traubenzucker fand. Er erkannte die glucoside Natur mancher Digitalisstoffe und nannte sie deswegen Glucodigitaline, im Gegensatz zu den nicht glucosiden, denen er den Namen Akrodigitaline gab. KOSMANN beschreibt ein krystallinisches Digitalin, erhalten aus dem Bleiniederschlage der Digitalindarstellung nach HOMOLLE, ferner das mittelst Schwefelsäure aus diesem Digitalin abgespaltene Digitaliretin und einen ätherlöslichen Stoff, die Digitoleinsäure.

Die bis jetzt erwähnten Digitaline waren meist amorphe Substanzen; einen reinen, krystallisierten Stoff erhielt NATIVELLE durch Extraktion der Digitalisblätter mit Alkohol und Reinigung des alkoholischen Extraktes. Er isolierte aus den Digitalisblättern drei Stoffe; anfangs extrahierte er mit verdünntem Alkohol, später benutzte er Blätter, die zuvor mit Wasser teilweise extrahiert waren. Aus dem wäßrigen Auszuge erhält er das Digitaleine, durch nachträgliche Extraktion mit Alkohol, das in Alkohol und Chloroform lösliche Digitalin NATIVELLE oder Digitaline cristallisée sowie das in Alkohol lösliche, in Chloroform fast unlösliche Digitine NATIVELLE, das von ihm wegen seiner Wirkungslosigkeit auch „Substance inerte cristallisée“ oder „Digitalinum passivum“ bezeichnet wurde. Nach

neueren Untersuchungen (3) besteht das von NATIVELLE beschriebene Digitine aus zwei Substanzen, und zwar aus dem in Chloroform praktisch unlöslichen Digitonin und einem in Chloroform löslichen Körper, der mit dem von TAMBACH als Digin beschriebenen, von WINDAUS und BRUNKEN (55) als Gitogenin erkannten Aglykon identisch ist. Sowohl die Bezeichnungen Digitine NATIVELLE als Digin TAMBACH können aus der Digitalisnomenklatur verschwinden. Das nach der Vorschrift von NATIVELLE hergestellte Digitaline cristallisée wurde in das französische Arzneibuch aufgenommen. 1875 erschienen die Arbeiten von SCHMIEDEBERG, der alle bis dahin bekannten Digitaline für Gemische wirksamer und unwirksamer Substanzen hielt, die teils präformiert, teils als Zersetzungsprodukte vorhanden sind. SCHMIEDEBERG isolierte einen sehr wirksamen Digitaliskörper aus den Blättern, den er Digitoxin nannte und der mit Digitaline cristallisée identisch ist. KILIANI isolierte ebenfalls aus den Blättern einen von ihm β-Digitoxin genannten Körper, der sich nach seinen eigenen Untersuchungen mit dem SCHMIEDEBERGschen Produkt identisch erwies. Modifizierte Verfahren der Digitoxingewinnung sind noch von KRAFT und von CLOETTA angegeben. KILIANI erkannte die Glucosidnatur des Digitoxins, an der SCHMIEDEBERG noch in der jüngsten Zeit zweifelte.

a) Die Wirksamkeit der Digitalisblätter und -samen beruht auf der Anwesenheit von Glucosiden.

WASICKY (46) nimmt an, daß sich die Glucoside in den Blättern hauptsächlich in den Mesophyllzellen, und zwar im Zellsaft finden, während BALJET (1) behauptet, daß die aktiven Glucoside in der Epidermis mit Haaren, Endodermis, weniger konstant in subepidermalen Kollenchymzellen lokalisiert sind. Nach WASICKY enthalten die Blätter mehr Glucoside nach Belichtung im Sonnenlichte als im Dunkeln, und er empfiehlt daher, die Blätter am späten Nachmittag zu sammeln und zu trocknen. Neben den Glucosiden ist die Anwesenheit von Digitalisglucoside spaltenden Enzymen festgestellt. Der Gehalt der Digitalisblätter und -samen an wirksamen Stoffen ist nicht konstant; die Quantität der Glucoside und deren Verhältnis zueinander ist von meteorologischen Verhältnissen, unter denen die Pflanzen gewachsen und die Blätter bzw. Samen gesammelt sind, vom Alter der Pflanzen, vom Zeitpunkt der Sammlung, von der Art der Trocknung und Aufbewahrung abhängig. Nach STRAUB (43) spielen die Glucoside im Samen nicht die Rolle eines Reservematerials, sondern scheinen lediglich Abfallprodukte des Wachstumstoffwechsels zu sein. STRAUB (41) schließt aus der physiologischen Wirkung am Frosch, daß gute Digitalisblätter 1% Aktivglucoside enthalten und zwar werden mit kaltem Wasser nur etwa zwei Drittel bis drei Viertel der vorhandenen aktiven Glucoside extrahiert, während der Rest, das ist die Digitoxinfraktion, sich nur mit verdünntem Alkohol herauslösen läßt. Die Kaltwasserfraktion läßt sich durch Ausschütteln mit Chloroform zerlegen in das chloroformlösliche Gitalin und das chloroformunlösliche Digitalein.

Einen tieferen Einblick in die Chemie der Digitalisglucoside verdanken wir den Arbeiten von CLOETTA, KELLER, KILIANI, KRAFT, STRAUB, SCHMIEDEBERG und vor allem MANNICH, WINDAUS sowie JACOBS und ihren Mitarbeitern. Aus den Arbeiten von Kraft, später CLOETTA (6) geht hervor, daß Digitaline cristallisée und Digitoxin KILIANI noch wesentliche Mengen Verunreinigungen enthielten und daß es sehr schwierig ist, ganz reines Digitoxin herzustellen. CLOETTA berichtet über ein wasserlösliches amorphes Digitoxin, das er „Digitoxin solubile" bezeichnet. KILIANI hält das letztere für Digitalein, nach Untersuchungen von STRAUB besteht es aus 54% Gitalin und 46% Digitalein. KILIANI gibt an, neben dem Digitoxin noch ein Glucosid Digitophyllin gefunden zu haben, das jedoch nach CLOETTA fast reines Digitoxin ist.

Der in den Chloroformextrakt übergehende Anteil des wäßrigen Auszuges der *Digitalisblätter* ist von KRAFT als Gitalin bezeichnet. Nach Untersuchungen von KILIANI ist Gitalin ein Gemenge. Nach KRAFT bildet das Gitalin mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur

Gitalinhydrat, beim Erhitzen mit Wasser scheidet sich ein sehr schwer löslicher Stoff ab, den KRAFT als Anhydrogitalin auffaßt. Auch durch indifferente Lösungsmittel und bei niederer Temperatur läßt sich aus dem Gitalin in wechselnder Ausbeute dieser Körper abtrennen, der fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Chloroform ist und für den WINDAUS (51) an Stelle des irreführenden Namens Anhydrogitalin den Namen Gitoxin wählte. Da das in kaltem Wasser und Chloroform leicht lösliche amorphe Gitalin in das in Wasser und Chloroform fast unlösliche Gitoxin übergeht, so wird angenommen, daß das Gitoxin ein Zersetzungsprodukt einer unbeständigen, thermolabilen Muttersubstanz sei. WINDAUS (51) hält eine Spaltung oder Hydrolyse des Gitalins beim Umkrystallisieren aus Chloroformäther für ebenso unwahrscheinlich wie eine intramolekulare Wasserabspaltung. Der Forscher hält es eher für möglich, daß das Gitoxin in der Gitalinfraktion zunächst kolloidal gelöst ist und während der Reinigung eine Änderung der Teilchengröße und dadurch eine Änderung der Löslichkeit erfährt. Er hält es auch nicht für ausgeschlossen, daß das Gitoxin mit irgendwelchen Bestandteilen der Gitalinfraktion leicht lösliche, lockere Anlagerungsverbindungen bildet, die beim Behandeln mit gewissen Lösungsmitteln in ihre Bestandteile zerfallen. ROSENTHALER (39) konnte das Gitalin in einen zur Hydratbildung befähigten und in einen kein Hydrat bildenden, offenbar nicht einheitlichen Anteil zerlegen. Einer davon ist dem Digitoxin zum Verwechseln ähnlich und ist wohl häufig mit ihm verwechselt worden; er scheint sich vor allem dadurch vom Digitoxin zu unterscheiden, daß er aus verdünntem Alkohol mit 12 % Wasser krystallisiert. CLOETTA (7) hat aus dem wäßrigen Anteil des Digitalisblattaufgusses bzw. aus dem Gitalin KRAFT und aus dem Nebenprodukt der Digitoxinfabrikation der Firma E. Merck zwei Glucoside isoliert, denen er die Namen Bigitalinum cryst. und Gitalinum cryst. zuteilt. Nach WINDAUS, WESTPHAL und STEIN (61), ebenso nach Untersuchungen von JACOBS und GUSTUS (15), deren Versuche bei einer Nachprüfung der CLOETTAschen Angaben zwecks Gewinnung des Gitalins cryst. ergebnislos verliefen, sind Gitoxin und Bigitalin cryst. zweifellos identisch. Nach CLOETTA sind auch das Gitaligenin, das Spaltprodukt seines Gitalins cryst. und ein öliger Zucker, der mit dem bei der Säurehydrolyse entstehenden Methyläthylglucosid identisch zu sein scheint, präformiert in den Blättern vorhanden.

Aus dem wäßrigen Auszuge der *Digitalisblätter* isolierte TAMBACH einen Stoff, dem er den Namen Digin beilegte; dieses ist jedoch physiologisch unwirksam. In seinem Jahresbericht **36**, 86 (1922) berichtet E. MERCK, Darmstadt, über einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer, in Chloroform löslichen Körper, der besonders in den Blättern, die in ungewöhnlich heißen Sommern, z. B. des Jahres 1921, gesammelt sind, reichlich auftritt. Nach WINDAUS und BRUNKEN (55) ist dieser identisch mit Gitogenin, einem Spaltprodukt des Gitonins, welches WINDAUS und SCHNECKENBURGER aus dem Digitalissamen isolierten. Nach WINDAUS und BRUNKEN sind auch Digin und Gitogenin identisch. Ob Gitogenin bzw. Digin präformiert in den Blättern vorliegen oder Zersetzungsprodukte sind, bedarf noch der Klärung. Nach letztgenannten Autoren scheint die Annahme, daß das Gitogenin gar nicht als solches vorgebildet sei, sondern ein durch Pflanzensäuren entstandenes Zersetzungsprodukt eines Blattgitonins darstelle, nicht wahrscheinlich zu sein, weil sich das Digitoxin unzersetzt neben dem Gitogenin in den Extrakten vorfindet. Wenn bei der chemischen Aufarbeitung der Digitalisblätter eine Zersetzung der Glucoside stattfände, müßte das von Säuren viel leichter angreifbare Digitoxin ebenfalls gespalten werden. Möglich erscheine es allerdings, daß ein in dem Blätterextrakt vorhandenes spezifisches Ferment das Gitonin hydrolysiere. JACOBS und FLECK (14) fanden bei Herstellung der herzwirksamen Glucoside aus den Blättern Gitonin, das in rohem Zustande bei der Hydrolyse ein Sapogenin bildete, welches bei zu niederer Temperatur schmolz, als daß es hätte Gitogenin sein können, und die analytischen Zahlen wiesen durchweg sehr hohe Kohlenstoffwerte auf. Durch die größere Löslichkeit der Verunreinigung in Petroläther gelang es den Forschern, Gitogenin in reiner Form zu erhalten; der leichter lösliche Körper erwies sich als ein sekundärer Alkohol von der Zusammensetzung $C_{26}H_{42}O_3$, der Tigogenin benannt wurde. Tigogenin ergibt ein Monoacetat und Monobenzoat; die zwei übrigen Sauerstoffatome können nicht unmittelbar charakterisiert werden, sie scheinen von oxydartigem Charakter zu sein. Das Tigogenin ist isomer mit dem Sapogenin der Sarsaparillewurzel.

Digitalein ist nach KOBERT lediglich ein unreines Gitalin, dagegen behauptet KILIANI, daß sowohl in den Samen als in den Blättern ein wahres Digitalein vorhanden sei. KRAFT hingegen hält die Bezeichnung Digitalein nur für den Gattungsbegriff aller in der Digitalis vorhandenen wasserlöslichen Aktivglucoside. Außer diesen aktiven Glucosiden finden sich in den Blättern noch Saponine, die keine Herzwirkung haben. KRAFT isolierte aus dem wäßrigen Auszuge α-, β- und γ-Digitsaponine, die sich durch verschiedenen Wassergehalt und verschiedene Alkohollöslichkeit unterscheiden und die mit dem von SCHMIEDEBERG aus dem Samen isolierten amorphen, wasserlöslichen Digitonin identisch sind. Aus dem alkoholischen Blätterextrakt erhielt KRAFT ein mit dem Samendigitonin übereinstimmendes Saponin, das Gitin.

Aus *Digitalissamen* stellte zuerst BUCHNER ein Digitalin her. SCHMIEDEBERG fand in dem Handelsprodukt Digitalinum germanicum ein in Wasser wenig lösliches Digitalin von großer Wirksamkeit, ein dem Digitalin ähnliches, weniger wirksames, aber viel leichter lösliches Digitalein, ein in seinen Eigenschaften und seiner Wirkung mit den Saponinen übereinstimmendes Glucosid ohne Digitaliswirkung, das Digitonin. Dieses von der Firma E. Merck, Darmstadt, in den Handel gebrachte Samenglucosidgemenge Digitalinum germanicum ist von KILIANI mehrfach untersucht. Von den glucosidischen Herzgiften der Digitalissamen ist das Digitalinum verum, wie es KILIANI zum Unterschiede von den käuflichen Digitalinen nannte, bisher das einzige rein dargestellte. Aus dem Samen lassen sich nach STRAUB (41) die gesamten wirksamen Stoffe mit kaltem Wasser herauslösen; die so bereitete wäßrige Lösung gibt an Chloroform kein Herzgift ab. Nur durch schwierige Reinigungsverfahren gelingt es, das Digitalinum verum, das außer in Chloroform nunmehr auch in Wasser schwer löslich geworden ist, zur Abscheidung zu bringen. In den Mutterlaugen bleiben die als Digitalein bezeichneten Stoffe zurück. Aus dem Samen sind von SCHMIEDEBERG, ferner KILIANI das Digitonin, von WINDAUS und SCHNECKENBURGER das Gitonin, physiologisch unwirksame, saponinartige Glucoside, isoliert. Das Digitonin ist in physiologisch-chemischer Beziehung von Interesse, da WINDAUS mit Hilfe des Digitonins eine verhältnismäßig einfache quantitative Bestimmung des physiologisch so wichtigen Cholesterins ausgearbeitet hat.

b) Die aktiven Digitalisglucoside

besitzen einen sehr ähnlichen Bau; die Spaltprodukte, Genine oder Aglucone genannt, sind nach WINDAUS (49) Oxylactone mit 24 Kohlenstoffatomen, sie enthalten vier hydrierte Kohlenstoffringe wie das Cholesterin und die Gallensäuren und unterscheiden sich voneinander wie die Gallensäuren durch die Zahl ihrer Hydroxylgruppen. Nach WINDAUS (51) erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die ursprünglichen Aglucone auch sterisch identisch sind und daß die sterische Verschiedenheit erst im Verlauf der chemischen Umsetzungen künstlich entstanden ist. Die anderen Spaltprodukte sind zuckerartige Bestandteile, deren Kenntnis hauptsächlich den Arbeiten KILIANIS zu danken ist. In diesen sind die ersten natürlich vorkommenden Desosen und Methyläther von Zuckern aufgefunden. Digitoxin und Gitoxin enthalten 3 Mol. Digitoxose $C_6H_{12}O_4$, sie ist die Desose einer Methylpentose und besitzt die Strukturformel

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH \cdot CHOH \, CH_2 \, CHOH .$$
$$O-$$

Nach MICHEEL (30) muß Digitoxose eine 2,6-Desoxy-aldose sein von der Strukturformel

$$\begin{array}{c} H \cdot C : O \\ | \\ H \cdot C \cdot H \\ H \cdot C \cdot OH \\ | \\ H \cdot C \cdot OH \\ | \\ H \cdot C \cdot OH \\ CH_3 \end{array}$$

MICHEEL gibt für Digitoxose den Schmelzpunkt 105—107° an und für die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{17} = +46{,}3^0$ (Wasser); $[\alpha]_D^{20} = +38{,}1^0$ (Methanol), Muta-

rotation in Pyridin $[\alpha]_D^{18} = +27{,}9^0 \rightarrow +43{,}3^0$ nach 24 Stunden. Das Digitalinum verum enthält 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Digitalose; die letztere ist der Monomethyläther einer Methylpentose von der Formel $C_7H_{14}O_5$ und hat jedenfalls die Struktur (51)

$$CH_3\,CHOH\,\overset{|}{CH}\,CHOH\,CHOCH_3\,\overset{|}{CH}OH\,.$$
$$\text{(CH und CH durch O verbunden)}$$

Nach WINDAUS (56) und seinen Mitarbeitern sind Glucoside, die als Zuckerkomponente Desosen enthalten, wie Digitoxin, Gitoxin, k-Strophanthin, Cymarin, viel leichter hydrolysierbar als wie Glucoside, die keine enthalten, z. B. Digitalin, Oleandrin. Träger der typisch toxischen und damit auch der therapeutischen Herzwirkung ist nach STRAUB (42) das Genin, während die ebenfalls spezifischen Zucker wirkungslos sind. Durch die Paarung mit den Zuckern wird die Giftigkeit aber bedeutend erhöht, sie beträgt z. B. bei Digitoxin etwa das Doppelte derjenigen des Genins. Die prinzipielle Herzwirksamkeit liegt zwar im betreffenden Genin, aber die Herzspezifität zeigt sich erst bei Kuppelung mit den Zuckern.

B. Darstellung der Digitalisglucoside aus Digitalis purpurea L.

Die Reindarstellung der Digitalisglucoside ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, und zwar deswegen, weil sie durch mancherlei Einflüsse leicht gespalten werden, denn selbst in der trockenen Droge finden noch, besonders wenn sie größere Mengen Feuchtigkeit enthält, nachträglich Zersetzungen unter dem Einfluß von Enzymen statt; das deutsche Arzneibuch VI. läßt deshalb für die getrocknete Droge nur einen Feuchtigkeitsgehalt von 3% zu. Besonders hinderlich sind ferner die in der Droge neben den wirksamen zum Teil schlecht krystallisierenden Substanzen enthaltenen großen Mengen löslicher Extraktivstoffe. So geben die Digitalisblätter an Wasser über 30%, an Alkohol über 20% Extraktivstoffe von zuckerähnlichem Charakter ab, die nach Art einer Melasse die Krystallisierbarkeit der fraglichen Stoffe herabsetzen und ihre Löslichkeit total verändern (26). Infolge der außerordentlichen leichten Adsorbierbarkeit der Digitalisglucoside durch Niederschläge und Kolloide ist ihre Reindarstellung mit großen Verlusten verbunden.

Zur Entfernung der großen Mengen Chlorophyll und anderer Ballaststoffe werden die meist mit verdünntem Alkohol hergestellten Auszüge mit der gerade zur Fällung hinreichenden Menge oder mit einem Überschuß von Bleiacetat oder Bleiessig gefällt; nach einem Patent von STRAUB werden zwecks Gewinnung der herzwirksamen Glucoside die organischen Lösungsmittel in solchem Verhältnis mit Wasser verdünnt, daß bei der Extraktion die Glucoside, jedoch das Chlorophyll nicht mit in Lösung gehen (z. B. 45volumenproz. Acetonlösung), und dann werden die Verunreinigungen in einem Arbeitsgang unter Verwendung von kolloidalem Ferrihydroxyd ausgefällt. Auch ist vorgeschlagen, die wäßrigen Auszüge der Digitalisblätter mit Chloroform, dann mit in Wasser schwer löslichen Alkoholen, z. B. Amylalkohol, auszuschütteln.

a) Darstellung der Digitalisglucoside aus den Blättern.

Darstellung des Digitoxins. a) Digitaline cristallisée NATIVELLE = Digitoxine. Pharmacopée française 1908. 1 kg feingepulverte Digitalisblätter werden mit einer Lösung von 250 g Bleiacetat in 1 l Wasser innig gemischt, durch ein Sieb Nr. 3 gesiebt, unter zeitweiligem Mischen 24 Stunden stehengelassen und im Verdrängungsapparat mit 50proz. Alkohol bis zum Verschwinden des bitteren Geschmacks des Blätterpulvers erschöpft. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit

einer Lösung von ca. 20 g Natriumbicarbonat abgesättigt. Nachdem das Aufbrausen beendet, wird der Alkohol abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ca. 2 kg eingeengt, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und nach 2—3 Tagen der entstandene Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt. Der Niederschlag von ca. 100 g wird in 1 kg 80proz. Alkohol verteilt und durch ein Haarsieb Nr. 1 gerieben. Die erhaltene trübe Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, mit einer Lösung von 10 g Bleiacetat in Wasser versetzt und nach dem Abkühlen filtriert. Der Niederschlag wird mit Alkohol nachgewaschen und ausgepreßt. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden mit 25 g gut gewaschener Pflanzenkohle versetzt und dann destilliert. Nach Vertreibung der letzten Spuren Alkohol auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers wird nach dem Abkühlen die Kohle abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und durch Verdrängen mit Chloroform erschöpft, bis das Lösungsmittel farblos erscheint. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand mit einigen Gramm 95proz. Alkohol erhitzt und der Alkohol verdampft. Dieses Rohdigitalin wird in 100 g 90proz. Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1 g Bleiacetat in wenig Wasser und 10 g Tierkohle versetzt, die Lösung 10 Minuten gekocht, nach dem Abkühlen filtriert und der Niederschlag mit Alkohol nachgewaschen. Nach Abdestillieren des Alkohols scheidet sich ein Rückstand aus, der von dem wäßrigen Anteil getrennt und, je nach der Menge in 6—12 g 90proz. Alkohol gelöst wird; die Lösung wird mit Äther, und zwar der Hälfte des Gewichtes an verwendetem Alkohol gemischt und mit der gleichen Menge Wasser der vereinigten Gewichte der Lösungsmittel versetzt. Nach 2 Tagen werden die abgeschiedenen Krystalle abgetrennt, mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen in 20 Teilen Chloroform gelöst; die filtrierte Lösung wird destilliert, der trockene Rückstand in 30 g 90proz. Alkohol gelöst, die Lösung nach Zusatz von 5 g Tierkohle 10 Minuten gekocht, filtriert und die Kohle mit Alkohol gut ausgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit 6—8 g 90proz. Alkohol gelöst, mit 4 g Äther und ca. 20 g Wasser versetzt, die Mischung an einem kühlen Orte unter häufigem Bewegen der Flüssigkeit bis zum nächsten Tage beiseite gestellt. Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Dieses Präparat entspricht der Pharmacopée française 1908, welche einen Schmelzpunkt von 243° verlangt.

b) Methode Schmiedeberg. Die Digitalisblätter werden zweimal mit Wasser und zweimal mit 50proz. Alkohol ausgezogen, die Auszüge mit Bleiacetat und so viel Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Das Filtrat wird neutralisiert, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Der Chloroformrückstand wird zur Entfernung von Farbstoffen und Fetten mit Äther und Benzin behandelt. Der Rückstand wird in 80proz. Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, nach Konzentration der Lösung die Krystalle abgesaugt und diese mehrfach aus 80proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

c) Von Kiliani modifizierte Methode. Mit Wasser erschöpfte Digitalisblätter werden mit 50proz. Alkohol 12 Stunden digeriert, der abgesetzte Extrakt mit Bleiessig versetzt und nach ca. 2 Stunden filtriert. Nach Verdampfung des Alkohols im Vakuum wird die konzentrierte Lösung 3—4mal mit Äther und dieser zur Entfernung des Alkohols mit Wasser geschüttelt. Aus der Ätherlösung scheiden sich schon oft, besonders wenn sie bei niederer Temperatur beiseite gestellt werden, grünweiße Krusten aus. Die Ätherlösung wird destilliert und die konzentrierte tiefgrüne Lösung in einer flachen Schale verdunsten lassen. Nach mehreren Tagen wird von den entstandenen Krystallen abgesaugt. Ausbeute ca. 1‰. Zur Reinigung des Rohproduktes wird es bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemisch gleicher Volumen Methylalkohol und Chloroform gelöst und Äther bis zum eben beginnenden Opalisieren zugesetzt. Die nach kurzer Zeit abgeschiedenen und abgesaugten Krusten werden abgesaugt und in gleicher Weise unter Benutzung von Tierkohle gereinigt. Zur Entfernung der das Digitoxin begleitenden Glucoside Gitalin und Anhydrogitalin werden die Glucoside in 6 Teile Methylalkoholchloroform aufgenommen und mit 3 Teilen

Äther gemischt. Nach 24 Stunden werden die Krystallnadeln abgesaugt, erst mit einer Mischung von 1 Teil Chloroform und 2 Teilen Äther, dann mit Äther allein gewaschen. Aus der mit Äther geschüttelten Flüssigkeit isolierte KILIANI einen Stoff, den er Digitophyllin nannte und den er durch vorsichtige Sättigung seiner methylalkoholischen Lösung mit Wasser in perlmutterglänzenden, teils prismatischen Krystallen erhielt. Nach CLOETTA (6) ist dieser Körper nur ein reineres Digitoxin.

d) Verfahren nach KRAFT. 4,5 kg mit Wasser erschöpfter und scharf abgepreßter Blätter werden nach Zusatz einer Mischung von 3 kg Alkohol und 3 kg Wasser über Nacht stehengelassen, abgepreßt und noch zweimal in derselben Weise ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden mit einer konzentrierten Lösung von 0,5 kg Bleiacetat gefällt, abfiltriert und unter Zusatz von 10 g Calciumcarbonat auf ein Drittel des Gewichtes im Vakuum eingedickt. Von der entstandenen Ausscheidung und dem kohlensauren Kalk wird abfiltriert, der Filterinhalt mit 2proz. Sodalösung erschöpfend ausgewaschen, dann getrocknet und fünfmal mit je 150 g Chloroform ausgekocht. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleiben 2,5 g eines grüngefärbten Rückstandes, der in 100 g Alkohol gelöst wird; diese Lösung wird mit Blutkohle behandelt, bis sie statt der grünen Farbe eine gelbe angenommen hat. Nach Zusatz von 30 g Wasser wird sie zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit der 30fachen Menge Chloroform geschüttelt und ohne Rücksicht auf vollständige Lösung unter Umschwenken mit der doppelten Menge Äther versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Fällung abfiltriert und mit Äther gewaschen. Der Rückstand der Ätherlösung wird so oft mit je 10 Teilen Benzol ausgekocht und erkalten gelassen, bis die anfangs stark gelbgefärbte Lauge keinen Farbstoff mehr aufnimmt.

e) Verfahren nach CLOETTA (6). Getrocknete und gepulverte Blätter werden in Perkolatoren nach vorheriger Anfeuchtung mit verdünntem Alkohol extrahiert. Die Extrakte werden mit Bleiessig gereinigt und mit Schwefelwasserstoffgas entbleit. Die erhaltenen hellgelben Lösungen werden eingeengt und mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherextrakte mit Sodawasser gewaschen und eingedunstet. Je nach der Schnelligkeit des Eindunstens entstehen schmierige oder körnig warzige Rückstände. Diese werden in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Der Rückstand wird in verdünntem Alkohol gelöst, nochmals mit Bleiessig unter Zusatz von Ammoniakflüssigkeit gefällt und die filtrierte Lösung entbleit. Die hellgelbe Lösung wird im Vakuum eingeengt und nach Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden eingetrocknet, der Rückstand in warmem Alkohol gelöst und so viel warmes Wasser zugesetzt, bis der Alkoholgehalt etwa 40 % beträgt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren bilden sich tafelförmige Krystalle. Um reines Digitoxin zu erhalten, ist eine genaue fraktionierte Krystallisation unerläßlich. Sowie an Stelle der schmalen Tafeln sich Nadelbüschel oder Drusenformen abscheiden, muß die Trennung erfolgen, weil diese Produkte schon verunreinigt sind. Zum Schluß wird eine Krystallisation erzielt durch Lösen in heißem Chloroform und Ätherzusatz in der Wärme; die in der Wärme ausgeschiedenen Krystalle werden im Vakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt beträgt 252—253°; das Digitoxin SCHMIEDEBERG, das auch α-Digitoxin, im Gegensatz zum β-Digitoxin KILIANI, genannt wird, schmilzt bei 230—232°, während ARNAUD für das Digitaline cristallisée einen Schmelzpunkt von 243—245° angibt.

Darstellung von Gitalin und Anhydrogitalin KRAFT. 1 kg Digitalisblätter werden mit 3 kg kaltem Wasser extrahiert, die Blätter werden nach 12 Stunden abgepreßt und auf dieselbe Weise noch zweimal extrahiert. Die Auszüge werden mit Bleiacetat gereinigt, der Überschuß des Bleiacetats durch Natriumphosphat entfernt und die filtrierte Lösung mit 60 g Tannin gefällt. Nach 24stündigem Stehen wird koliert, der harzige Niederschlag mit Wasser gewaschen und scharf abgepreßt. Der getrocknete Niederschlag wird mit 30 g Zinkoxyd und etwas Wasser zur dicken Paste angerieben, wieder getrocknet, gepulvert, gesiebt und dreimal mit je 0,5 kg Methylalkohol ausgekocht. Im Vakuum abdestilliert hinterlassen diese Auszüge einen braunen sirupösen Rückstand. Dieser wird noch warm in 100 g Wasser gelöst, filtriert und 20mal mit je 40 g Chloroform ausgeschüttelt, diese Auszüge werden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und in Petroläther einlaufen lassen. Das ausgeschiedene Glucosid wird abfiltriert und getrocknet, durch schnelles Umkrystallisieren aus kaltem verdünntem Alkohol gereinigt und durch Lösen in Chloroform und Fällen dieser Lösung mit Petroläther wieder in die leicht lösliche, amorphe, wasserfreie Modifikation übergeführt.

Dieses weiße amorphe Pulver schmilzt bei 150—155°, ist leichtlöslich in Chloroform, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in 600 Teilen kaltem Wasser. KRAFT gibt ihm die Formel $C_{24}H_{48}O_{10}$. Wird dieses amorphe Glucosid bei gewöhnlicher Temperatur in $1^1/_2$ Teilen Alkohol gelöst und sofort mit $^3/_4$ Teilen Wasser versetzt und umgeschüttelt, so entsteht ein Krystallbrei von Gitalinhydrat, der sofort abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden muß. Die Krystalle enthalten 12% Krystallwasser, die sie beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wieder abgeben. Das Gitalinhydrat $C_{24}H_{48}O_{10} + 4\,H_2O$ schmilzt konstant bei 75° und unterscheidet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser (1 : 3000) und Alkohol. Das Gitalin ist optisch aktiv (5), $[\alpha]_D^{15} = -18{,}8°$ (12,35 g Alkohol und 0,4875 g Gitalin) oder $[\alpha]_D^{15} = -25{,}2$ (14,45 g Chloroform und 0,523 g Gitalin). Bei stärkerem Erhitzen der wäßrigen Gitalinlösung scheidet sich Anhydrogitalin aus. Ebenso bildet sich Anhydrogitalin beim Verdunsten der Lösungen des Gitalins in Alkohol oder Aceton im Vakuum. Beim Ausschütteln mit Chloroform bleibt es ungelöst zurück. Das anfangs noch gewöhnlich amorphe, in Alkohol nicht schwer lösliche Anhydrogitalin wird durch Kochen mit Alkohol krystallinisch und in allen Lösungsmitteln schwerlöslich. Löslich ist es in einem Gemisch von 300 Teilen Alkohol und 60 Teilen Wasser, aus dem es beim Erkalten auskrystallisiert. KRAFT gibt ihm die Formel $C_{28}H_{46}O_9$; es schmilzt bei 255° und bildet wetzsteinförmige Krystalle.

KILIANI hat das Anhydrogitalin untersucht und erteilt ihm die Formel $C_{33}H_{52}O_{12}$. Wie WINDAUS und SCHWARTE (58) gezeigt haben, ist das Anhydrogitalin noch nicht rein, es besteht, wie schon erwähnt, größtenteils aus Gitoxin $C_{41}H_{64}O_{14}$. Über die Reindarstellung des Gitoxins wird auf Seite 1163 berichtet.

Darstellung des Bigitalins cryst. CLOETTA und Gitalin cryst. CLOETTA (7). Das Rohgitalin KRAFT wird nach guter Trocknung im Vakuum mit 6 Teilen trockenem Essigester übergossen, einige Tage stehengelassen, wobei ein Teil der Substanz als weißes Pulver ungelöst am Boden bleibt, während die darüberstehende Flüssigkeit sich deutlich gelb färbt. Nach Filtration wird erneut mit einem Gemisch von gleichen Vol. Essigester und Äther digeriert, bis die Lösung sich nicht mehr gelb färbt. Die letzten Spuren Verunreinigungen werden durch Alkohol, dem 40% Pyridin zugesetzt sind, entfernt. Die Substanz wird auf folgende Weise zur Krystallisation gebracht: 1 g des Pulvers wird am Rückflußkühler mit 250 cm³ einer Mischung von gleichen Vol. Alkohol und Chloroform gekocht und aus der klaren Lösung auf dem elektrischen Wasserbade bei ca. 30—40° durch Ventilator das Chloroform abgeblasen. Hierbei beginnt sich die Flüssigkeit leicht zu trüben; jetzt werden 50 cm³ heißes Wasser zugesetzt und langsam erkalten lassen. Aus der noch lauwarmen Lösung wird die Substanz abgesaugt und mit 50proz. Alkohol gewaschen. Der so erhaltene Körper ist vollkommen weiß, regelmäßig und typisch geformt. Die gleiche Krystallform wird durch Zusatz von Äther zu der Alkohol-Chloroformlösung der Substanz erhalten. CLOETTA gibt ihm den Namen Bigitalin cryst. und die Formel $C_{40}H_{64}O_{14}$. Die Substanz beginnt bei 265° sich zu färben und ist bei raschem Erhitzen bei 282° geschmolzen. WINDAUS und SCHWARTE (58) geben für Gitoxin 266—269° (unkorr.) an und fügen hinzu, daß der Schmelzpunkt als Zersetzungspunkt wenig charakteristisch sei und daß er bei raschem Erhitzen noch höher und bei langsamem Erhitzen niedriger als 282° gefunden werden kann. Nach WINDAUS und seinen Mitarbeitern (61) sind Bigitalinum cryst. und Gitoxin identisch, ebenso nach Versuchen von JACOBS und GUSTUS (15).

Aus den Pyridinalkohollaugen erhält CLOETTA durch Wasserfällung, Ausschütteln mit Chloroform und mehrfaches fraktioniertes Auskrystallisieren aus

verdünntem Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 245—247°, die inaktiv sind und sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, heißem Essigester lösen. CLOETTA nennt sie Gitalinum crystallisatum und gibt diesem die Formel $C_{17}H_{28}O_6$.

Darstellung des Digins TAMBACH. Nur der Vollständigkeit halber sei die Darstellung des Digins, das mit Gitogenin identisch ist und als solches weniger Interesse beansprucht, erwähnt. Der kalte wäßrige Auszug der Blätter wird mit Tannin gefällt, der Niederschlag mit Zinkoxyd verrieben, die Masse im Vakuum getrocknet, mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt, die Lösung mit Äther gefällt, filtriert, konzentriert und zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach WINDAUS und BRUNKEN (55) hat es die Formel $C_{26}H_{42}O_4$, schmilzt bei 271—273°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Chloroform.

Darstellung von α-, β- und γ-Digitsaponinen KRAFT und Gitin KRAFT. Den Hauptanteil der wasserlöslichen Digitalisglucoside der Blätter bilden die Saponine (ca. 5 ‰), die hartnäckig einen Teil der Aktivglucoside zurückhalten. KRAFT isoliert durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällung mit Äther die Rohsaponine, reinigt diese durch Schütteln mit Aceton und dann mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol, löst die Saponine und fällt sie erneut mit Äther. Durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol erhält KRAFT drei Fraktionen: α-Digitsaponin ist 1 : 10 in kochendem oder 100 Teilen kaltem Alkohol, β-Digitsaponin 1 : 150 in heißem, 1 : 250 kaltem absolutem Alkohol, in Methylalkohol in jedem Verhältnis löslich, γ-Digitsaponin in absolutem Alkohol fast unlöslich und auch in Methylalkohol erst 1 : 30 löslich. Sowohl durch Erhitzen als durch Behandeln mit Alkohol lassen sich die leichtlöslichen Formen in schwerlösliche verwandeln. Der Unterschied beruht auf einem verschiedenen Gehalt an Hydratwasser. Die Digitsaponine sind weiße, amorphe, luftbeständige Pulver, in jedem Verhältnis in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung wird durch Bleiessig, nicht durch Bleiacetat gefällt. Nach KRAFT ist das Digitsaponin identisch mit dem amorphen Digitonin SCHMIEDEBERG, aber verschieden von dem Digitonin KILIANI aus Samen.

Die durch Abdampfen der alkoholischen Auszüge erhaltene Ausscheidung enthält nach dem Entzuge des Digitoxins mittels Chloroform noch ein Glucosid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und 70proz. Weingeist unter Zusatz von Tierkohle feine, verfilzte, büschelige Nadeln bildet, die bei 265° unter Zersetzung schmelzen, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Essigester sind, sich in 120 Teilen kochendem Alkohol, in 25 Teilen heißem 70proz. Alkohol und 250 Teilen kochendem Methylalkohol lösen. Die Krystalle enthalten 11,5% Krystallwasser, welches sie erst bei 115° wieder abgeben. Gitin — wie KRAFT den Körper nennt — läßt sich nur langsam hydrolysieren. Das Spaltprodukt Gitigenin soll mit Digitogenin identisch sein.

b) Darstellung der Digitalisglucoside aus Digitalissamen.

Darstellung von Digitalinum verum. Aus dem Samen ist von den Herzgiften in reinem Zustande nur das Digitalinum verum hergestellt; die aus dem Samen und den Blättern rein dargestellten Herzgifte sind untereinander verschieden. Das Digitalinum verum wird meist aus dem Handelsprodukt Digitalinum germanicum, das ein Glucosidgemisch aus Digitalinum verum, Digitalein, Digitonin, Gitonin und noch nicht genau identifizierten Saponinen darstellt, gewonnen. Der mit 50proz. Alkohol hergestellte Samenauszug wird im Vakuum destilliert, mit essigsaurem Blei ausgefällt, das entbleite Filtrat mit Tannin gefällt und der Tannatniederschlag mit Zink- oder Bleioxyd zerlegt. Das so erhaltene Digitalinum germanicum ist von SCHMIEDEBERG verarbeitet und

das angewandte Alkohol-Ätherverfahren zur Gewinnung des Digitalins verum ist von KILIANI mehrfach modifiziert; das neueste Verfahren (18) ist folgendes: Die Lösung von 100 g Digitalinum germanicum in 400 Teilen Wasser wird mit 80 Teilen 95proz. Alkohol und 10 cm³ Amylalkohol versetzt und ruhig stehen gelassen. Digitonin und Gitonin bilden mit Amylalkohol Additionsverbindungen, die ausfallen, Digitalinum verum bleibt in der Lauge gelöst. Diese wird bei 35° im Vakuum verdunstet und völlig ausgetrocknet. Der Rückstand wird mit 4 Teilen 95proz. Alkohol übergossen und schwach erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit 2 Teilen Äther versetzt und 36—48 Stunden stehengelassen, dann wird die Lösung im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit der $1^1/_2$ Menge Wasser in eine Flasche gespült und diese bis zum Stopfen mit Äther gefüllt. Im Verlauf mehrerer Tage wird der Äther abgehoben, durch neuen ersetzt und der Ersatz des Äthers fortgesetzt, bis letzterer farblos bleibt. In der wäßrigen Lösung hat sich inzwischen das Digitalinum verum in Form einer dicken Gallerte abgeschieden, die auf der Nutsche abgesaugt und auf Tonplatten getrocknet wird. 1 Teil dieses Rohproduktes wird nach KILIANI (17) in 3 Teilen Methylalkohol gelöst, 6 Teile Wasser zugegeben und mindestens 2 Tage unter Schutz vor Verdunstung stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wird auf eine geräumige Nutsche gebracht, 24 Stunden abtropfen lassen, abgesaugt und mit 10proz. Methylalkohol möglichst vollständig ausgewaschen. Der Nutscheninhalt wird im Vakuum getrocknet und mindestens einmal in genau gleicher Weise gereinigt, bis alle in Wasser leicht löslichen Beimengungen ganz entfernt sind. Das vakuumtrockene Produkt wird feingepulvert und mindestens 1 Stunde lang mit Chloroform geschüttelt. Das Endprodukt soll den Schmelzpunkt 212—214° unter Blasenbildung zeigen.

WINDAUS und BANDTE (53) ziehen feingemahlenen, mit Äther erschöpfend extrahierten Samen mit absolutem Alkohol aus und versetzen die konzentrierten alkoholischen Lösungen mit Äther, solange ein deutlicher Niederschlag entsteht. Die Fällungen werden mehrmals wiederholt, die Niederschläge auf Digitonin und Gitonin verarbeitet. Die alkoholisch-ätherischen Lösungen werden auf ein kleines Volumen eingedampft und nach der von KILIANI gegebenen Vorschrift auf Digitalinum verum verarbeitet. Das so gereinigte Glucosid ist noch nicht rein weiß und besitzt einen unscharfen Schmelzpunkt (Reindarstellung auf S. 1165 unter Digitalinum verum).

Darstellung des Digitaleins. KILIANI dampft das Filtrat vom Digitalinum verum im Vakuum bei niederer Temperatur auf ein kleines Volumen ein, sättigt die Lösung mit Äther, um Schimmelbildung zu verhüten und dialysiert mit ätherhaltigem Wasser, das alle 12 Stunden erneuert wird. Während der Dialyse wird die innere Flüssigkeit trübe. Die Dialysate werden im Vakuum konzentriert und über Schwefelsäure getrocknet. Diese aus dem Dialysate gewonnenen Glucoside, ca. 40 g aus 1 kg Digitalinum germanicum, werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung mit 10proz. Tanninlösung gefällt, der Tannatniederschlag mit Wasser gewaschen, mit Zinkoxyd gut verrieben und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet und zweimal mit Methylalkohol ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand der Lösung, ca. 15 g, wird in Wasser gelöst, die wäßrige Lösung mit Äther gesättigt und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedunstet. Das Digitalein ist weiß, fast unlöslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und in einem Gemisch von 3 Teilen Aceton und 1 Teil Wasser. Die Digitaleinlösungen erleiden nach Kiliani leicht spontane Zersetzungen, wobei die physiologische Wirkung aufhört, wahrscheinlich, weil das Digitalein ein Lacton ist und dieses in eine Säure übergeht (KILIANI).

Darstellung des Digitonins. SCHMIEDEBERG gewinnt ein amorphes Digitonin aus Digitalinum germanicum durch Ausfällen der Lösung mit gesättigtem Barytwasser und Regenerierung dieser Fällung. Um alle Bestandteile gewinnen zu können, empfiehlt er Behandlung des festen Digitalinum germanicum mit Äther und Ausziehen mit absolutem Alkohol. Hierbei bleibt Digitonin ungelöst; es ist ein weißes hygroskopisches Pulver von der Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O_{14}$, das in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung wird durch Tannin und Bleiessig-Ammoniak und im Gegensatz zum krystallisierten Digitonin auch durch Magnesium- und Ammonsulfat gefällt.

Die ursprüngliche Darstellungsweise des krystallisierten Digitonins ist von KILIANI mehrfach modifiziert; die neueste ist die bei Digitalinum verum auf S. 1151 beschriebene Fällung mit Amylalkohol. Die abgeschiedene Additionsverbindung wird auf einer Nutsche mit möglichst wenig Wasser und dann mit 10proz. Alkohol gewaschen, auf Tonteller ausgebreitet und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in 5 Teilen 85proz. Alkohol gelöst, das entstehende Rohdigitonin erst nach 2 Tagen abgesaugt und mit 85proz. Alkohol gewaschen, dann in 10 Teilen kochendem 50proz. Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten innerhalb 24 Stunden erscheinen reichliche Krusten von Gallertkörnern, bald darauf zeigen sich oberhalb derselben einzelne Nadeln von Digitonin. Jetzt muß die Lösung vorsichtig abgegossen werden; aus dieser Lösung krystallisieren nach 2—3 Tagen reichliche, relativ derbe Krystalle, die abgesaugt und mit 50proz. Alkohol gewaschen werden. KILIANI gibt dem Digitonin die Formeln $C_{54}H_{92}O_{28}$ oder $C_{55}H_{94}O_{28} + 5\,H_2O$ oder $C_{55}H_{94}O_{28} + 10\,H_2O$.

Verfahren nach CLOETTA (6). Eine Lösung von Digitalinum germanicum in 90proz. Alkohol wird mit Äther gefällt, das so erhaltene Gemisch von amorphem und krystallisiertem Digitonin wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit 30volumproz. Alkohol versetzt und das Gemisch mit Äther geschüttelt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich das krystallisierte Digitonin aus. Das Umkrystallisieren muß so lange fortgesetzt werden, bis die eingedampften Mutterlaugen keine Rotfärbung mit konzentrierter Salzsäure mehr geben. Aus der Mutterlauge des krystallisierten Digitonins wird amorphes Digitonin dargestellt, indem der Rückstand des ersteren in 90proz. Alkohol gelöst und mit Äther gefällt wird. Zur Reinigung wird der Niederschlag in einer Mischung gleicher Teile von Alkohol und Chloroform gelöst und die Lösung mit Äther gefällt. Nach KILIANI ist dieses Produkt ein Gemenge.

Darstellung nach PANZER. Er empfiehlt die mit 50proz. Alkohol hergestellten heißen Auszüge der Blätter bzw. Samen mit heißen Lösungen von Cholesterin in 95proz. Alkohol zu mischen, die gesammelten Niederschläge mit 95proz. Alkohol auszukochen, um den Überschuß des Cholesterins wieder zu entfernen. Die Niederschläge werden mehrmals mit siedendem Xylol extrahiert und das vom Xylol nicht gelöste Rohdigitonin weiter gereinigt.

Darstellung des Gitonins. 100 g Handelsdigitonin werden nach WINDAUS und SCHNECKENBURGER in 3 l 95proz. Alkohol in der Hitze gelöst und unter Schutz vor Verdunstung stehengelassen. Im Laufe mehrerer Wochen scheidet sich eine reichliche Menge amorphen Materials aus, das aus wenig heißem 50proz. Alkohol umgeschieden wird. Hierbei fällt das neue Glucosid in weißen amorphen Kugeln zu 5—14% des Rohmaterials aus.

KILIANI (18) gewinnt Gitonin aus den Krusten bzw. Fraktionen, die bei der Reinigung des rohen Digitonins gewonnen werden, indem er diese in heißem 60proz. Methylalkohol löst und krystallisieren läßt.

Aus den Mutterlaugen des Gitonins hat KILIANI (18) außerdem ein Glucosid gewonnen, indem er die Mutterlauge bei 35° verdunstet und eintrocknet, den Rückstand in 6 Teilen Methylalkohol löst und mit 4 Teilen Wasser mischt. Bei kurzem Erwärmen geht die Substanz rasch in Lösung. Über Nacht scheiden

sich wenig strukturlose Körner ab, die sich innerhalb von 8 Tagen zu Krusten vermehren. Dieses Glucosid ist in kaltem Wasser nicht löslich, sehr schwer in 95proz. Alkohol. Aus 85proz. Alkohol krystallisiert es in hübschen Nadelbüscheln. Es sintert bei 220°, schmilzt bei 230° und hat die Zusammensetzung $C_{45}H_{72}O_{24}$ oder $C_{56}H_{90}O_{30}$.

C. Nachweis der Digitalisglucoside.

Für die chemische Identifizierung der Digitalisglucoside sind verschiedene Farbreaktionen in Vorschlag gebracht; da die meisten Farbreaktionen nicht eindeutig sind, sie vom Reinheitsgrad und der Menge der angewandten Substanz, vom Luftzutritt und ihrem Feuchtigkeitsgehalt und von der Temperatur abhängig ist, die Färbungen meist nicht konstant sind und die Schätzung der Farbnuance subjektiv ist, so können auch diese für den Nachweis nicht als absolut beweiskräftig angesehen werden.

Nachweis des Digitoxins und Gitoxins. Die erste bis zu einem gewissen Grade charakteristische Reaktion geben LEFORT, dann HOMOLLE an, nämlich daß französisches Digitalin (Digitoxin) durch Chlorwasserstoffgas bzw. durch konzentrierte Salzsäure dunkelgrün gefärbt wird. Diese Reaktion ist dann mehrfach modifiziert, z. B. von JORISSEN, ferner CZUMPELITZ, die eine Lösung von 1 g Zinkchlorid in 30 g Salzsäure benutzen. PAPE rührt mit der 10fachen Menge Stärke und konzentrierter Schwefelsäure zu einem Brei an und gibt dann Salz- oder Salpetersäure zu, wobei sich die Mischung grün färbt. LAFON hat französisches Digitalin mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure 1 : 1 bis zum Eintritt einer gelben Färbung erwärmt und dann 1 Tropfen stark verdünnte Eisenchloridlösung hinzugefügt; auch hier tritt Grünfärbung ein.

FLÜCKIGER modifizierte die Reaktion in der Weise, daß er offizinelle Phosphorsäure auf einem Uhrglase unter Erwärmen konzentrierte und in die noch warme Säure Digitoxin eintrug. Letzteres färbt sich hierbei grün, die Säure gelb.

BRISSEMORET-DERRIENS Reagens ist eine Lösung von Glyoxylsäure in Schwefelsäure. Eine Lösung von Glyoxylsäure wird erhalten durch Reduktion einer 4proz. Oxalsäurelösung mittels Natriumamalgam und Mischen des Reduktionsproduktes mit Eisessig im Verhältnis 2 + 3. In diesem Glyoxylsäurereagens wird das zu prüfende Glucosid gelöst und auf konzentrierte Schwefelsäure geschichtet. Digitoxin verursacht graugrünen bis schwarzgrünen Ring, amorphes Digitalin einen kirschroten Ring.

KELLER gibt zum Nachweis des Digitoxins folgende Reaktion an: Wird die Lösung von 1 mg Digitoxin in 5 cm³ Eisessig nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung auf ca. 5 cm³ Schwefelsäure geschichtet, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein bräunlichgrünes, bald in Blau übergehendes Band, während der obere Teil der Schwefelsäureschicht eine rotbraune Zone zeigt; die Essigsäureschicht wird allmählich blau. KILIANI modifizierte die KELLERsche Reaktion, indem er eine Lösung von 0,05 g Ferrisulfat in 1 g Wasser und 100 g Schwefelsäure und dieselbe wäßrige Ferrisulfatlösung und 100 g Eisessig benutzt. Nach KRAFT darf Digitoxin mit KILIANIS Reagens keine Andeutung einer Violettfärbung geben. REICHARD weist Digitoxin nach: Auf einem Objektträger erhitzt er 1 Tropfen Kobaltnitratlösung zur Trockne, verreibt den trockenen blauen Rückstand mit einer Spur Digitoxin und Eisessig und erwärmt, wobei sich die Kobaltmischung nach kurzer Zeit gelbgrün färbt.

BALJETS Reagens (1) *auf Digitalisglucoside* ist eine frisch bereitete Mischung aus gleichen Teilen Pikrinsäurelösung (1proz. in Alkohol) und 10proz. Natronlauge; wird Digitoxin, Gitoxin, aber auch g- und k-Strophanthin mit diesem Reagens zusammengebracht, so entsteht eine rote bis orange Färbung von Isopurpursäure.

WRATSCHKOS Reagens (64) *auf wasserlösliche Digitalisglucoside* ist eine Lösung von 0,2 g Orcin in 100 cm³ konzentrierter Salzsäure und 4 Tropfen offizineller Eisenchloridlösung. Werden einige Kubikzentimeter des Reagens mit dem Glucosid erhitzt, so entsteht eine grüne bis blaue Färbung; wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt und mit Amylalkohol geschüttelt, so geht der Farbstoff in diesen über. Nach einigen Stunden ist die Farbe in Lila oder Carmin umgeschlagen.

Nach JACOBS und HOFFMANN (16) geben *Digitoxin und Gitoxin* und ihre Genine, aber auch andere Herzglucoside, folgende Reaktionen: 10—20 mg Glucosid werden in 1 cm³

Pyridin gelöst und die Lösung mit 1 cm^3 Wasser verdünnt; diese Lösung wird mit 0,5 cm^3 TOLLENS Silberlösung (1 g Silbernitrat wird gelöst in 10 cm^3 Ammoniakflüssigkeit [0,923] und 10 cm^3 10proz. Natronlauge) versetzt; nach 30 Minuten ist eine Abscheidung von Silber festzustellen; wenige Tropfen einer 10proz. Natriumhydroxydlösung werden zu der verdünnten Pyridinglucosidlösung hinzugefügt. Zusatz von 1 cm^3 0,3proz. wäßriger Nitroprussidnatriumlösung bewirkt eine tiefrote Färbung.

Gitoxin löst sich in KILIANIS Reagens mit violetter Farbe.

Digitoxigenin färbt sich mit eisenhaltiger Schwefelsäure eigenartig rot unter starker Fluorescenzerscheinung; **Gitoxigenin** färbt sich mit Ferrichlorid und konzentrierter Schwefelsäure erst goldgelb, dann violettrot; mit Benzoylchlorid liefert es in Pyridin eine Dibenzoylverbindung vom Schmelzpunkt 262° (58).

Bigitalin CLOETTA (7) gibt bei der KELLERschen Reaktion eine blaugrüne Zone oben und einen roten Ring unten; in dem KILIANIschen Reagens löst es sich mit braunvioletter Farbe. Das *Bigitaligenin* gibt in kleinsten Mengen bei der KELLERschen Reaktion einen leuchtend rotvioletten Ring; beim Durchschütteln der Lösung wird sie kirschrot und behält mindestens 24 Stunden die gleiche Farbe. In KILIANIS Reagens löst sich die Substanz erst gelblich, nachher rotviolett.

Gitalin KRAFT löst sich in KILIANIS Reagens mit prachtvoller, beständiger Violettfärbung. Mit dem KELLERschen Reagens gibt es in der Eisessigschicht eine indigoblaue Färbung, in der Schwefelsäureschicht an der Trennungszone einen violetten Ring. Beim Erhitzen einer wäßrigen Gitalinlösung tritt eine in Chloroform unlösliche Trübung auf; diese Lösungen schäumen beim Schütteln stark und geben noch in Verdünnung 1 : 2500 mit Tannin Niederschläge.

Digitoxose wird als der Träger der KILIANIschen Digitoxinreaktion angesehen. Sie liefert ein Oxim, welches weiße seidenglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 102° darstellt (s. auch S. 1145/1146).

Digitalin löst sich in KILIANIS Reagens mit goldgelber Farbe, die rasch über Rot in Rotviolett übergeht. Bei der KELLERschen Reaktion entsteht an der Berührungsfläche von Schwefelsäure und Eisessig eine carminrote Farbe. Digitalein gibt ähnliche, etwas schwächere und nicht so beständige Farbenerscheinungen. Nach DRAGENDORFF löst sich Digitalin in Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die dann in Gelb und Rot übergeht; ein geringer Zusatz von salpetriger Säure, Brom oder Eisenchlorid bewirkt blauviolette Färbung. GRANDEAU läßt Bromdämpfe über die Lösung des Digitalins in Schwefelsäure streichen. BUCKINGHAM verwendet eine Lösung von Molybdänschwefelsäure, TRAPP von Phosphormolybdänsäure, die erstere verursacht eine carmoisinrote, die letztere eine Grünfärbung, die durch Ammoniak in Blau übergeht.

Digitonin liefert nach SCHMIEDEBERG beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure granatrote bis violette Färbungen. Beim Verdünnen mit Wasser entstehen blaue Lösungen mit roter Fluorescenz. Bei der KELLERschen Reaktion ist die entstandene Zone rosarot und verblaßt bald. REICHARD gibt folgende Reaktionen an: Kaliumbichromatschwefelsäure färbt in der Wärme schmutzig grünschwarz, molybdänsaures Ammonium und Schwefelsäure zunächst himmelblau, dann dunkelbraunschwarz, Vanadinsäure in der Wärme dunkelchromgrün, die Färbung geht allmählich in Violett über. Jodsäure färbt violettschwarz, Wolframsäure schwarzgrün. Bromwasser wird durch die Lösung des Digitonins in Eisessig entfärbt; Silbernitrat und Quecksilbersalze werden reduziert. Beim Verreiben von eingetrocknetem Kobaltnitrat mit Digitonin und Eisessig und 24—36stündigem Stehen entstehen große, rosagefärbte, vorzüglich ausgebildete, sechseckige Krystalle.

Gitonin liefert nach WINDAUS und SCHNECKENBURGER beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure eine rosarote Färbung, nach kurzem Kochen wird

die Flüssigkeit weinrotähnlich gefärbt und gibt geschüttelt einen grüngelben Schaum.

Wird Digitonin in alkoholischer Lösung mit alkoholischen Lösungen von Cholesterin, α- oder β-Naphthol, Brom-β-Naphthol, Terpineol oder Thiophenol in der Hitze versetzt, so entstehen schwer lösliche, charakteristische Additionsverbindungen, aus denen der Prozentgehalt der Saponine berechnet werden kann (29). Die genauesten Resultate gibt die Cholesterinmethode. Jedenfalls gibt auch Gitonin die Additionsverbindungen.

D. Wertbestimmungsmethoden der Digitalisglucoside.

a) *Chemische.* Die wirksamen Digitalisglucoside lassen sich durch chemische und physikalische Analysenmethoden in ihrer Menge nicht genau ermitteln; die Gründe hierfür liegen in dem Mangel einfacher Darstellungsmethoden, in der Schwierigkeit der Trennung und der leichten Veränderlichkeit der Glucoside. An Versuchen hat es nicht gefehlt, die Gesamtheit der wirksamen Stoffe als Rohglucoside zu bestimmen. Von den in dieser Richtung angestellten Versuchen, z. B. STOEDER, WALTER, REED und VANDERKLEED, KELLER hat die KELLERsche Methode einige Bedeutung erlangt, die von FROMME und PANCHAUD etwas modifiziert, in folgender Weise ausgeführt wird: 28 g lufttrockene, gepulverte Digitalisblätter werden mit 280 g 60proz. Alkohol versetzt und das Gemisch unter öfterem Umschütteln 3—4 Stunden stehengelassen. 207 g des Filtrats werden auf dem Dampfbade auf etwa 25 g eingedampft, mit Wasser auf ein Gesamtgewicht von 222 g gebracht und unter Umrühren 25 g Bleiessig hinzugefügt. Die Mischung wird sofort filtriert und 132 g des Filtrates mit einer Lösung von 5 g Natriumsulfat in 8 g Wasser versetzt. Von dem entstandenen Niederschlag werden nach dem Absetzen 130 g der Flüssigkeit in einen Scheidetrichter abgegossen, 2 g Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt und die Mischung fünfmal mit je 30 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden nach der Filtration eingedampft, der Rückstand in 3 g Chloroform gelöst und 50 g Petroläther hinzugesetzt. Der flockig abgeschiedene Niederschlag wird auf einem Filter von 5 cm Durchmesser gesammelt und mit heißem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung in einem Glasschälchen gesammelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Mit 10 multipliziert gibt derselbe den Gehalt der untersuchten Blätter an Digitoxin in Prozenten an. Dieses KELLERsche Digitoxin besteht aber nur zum kleinsten Teile aus diesem, KRAFT behauptet, daß es der Hauptsache nach Gitalin und Anhydrogitalin sei, und BURMANN, der die KELLERsche Methode auch modifizierte, nennt das amorphe und in Wasser und in Äther lösliche Produkt Pseudodigitoxin. TSCHIRCH wies nach, daß fünfmaliges Ausschütteln mit Chloroform nicht genügt und daß erst bei achtmaligem Ausschütteln die Glusoside vollständig gelöst sind. TSCHIRCH und WOLTER (45) geben ein Wertbestimmungsverfahren, dem die KELLERsche Methode zugrunde liegt, an mit der Abweichung, daß die Digitalisblätter zunächst mit Äther ausgezogen werden und nach Entfernung des Äthers durch Abdestillieren mit absolutem Alkohol extrahiert werden. Nach der Reinigung mit Bleiessig ist die Flüssigkeit farblos, während sie bei der KELLERschen Methode deutlich gelb ist. Die Isolierung der Glucoside erfolgt anstatt mit Chloroform durch Ausschüttelung mit Aceton und die Trennung des Acetons von der wäßrigen Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalz. Den erhaltenen Körper nennen die Autoren Pandigiton. Der ideale Zustand, daß der chemische Wert mit dem physiologischen übereinstimmt, wurde mit dieser Methode noch nicht erreicht.

Auf Grund einer Reihe von Untersuchungen kommen BOURCET und PERROT (4) zu folgender Arbeitsweise: 25 g Digitalispulver werden mit je 200 cm³ 75proz. Alkohol je 1 Stunde am Rückfluß ausgekocht, die Lösung heiß filtriert und die Behandlung mit dem Rückstande nochmals bis zum Farbloswerden des Auszuges wiederholt. Die Auszüge — ca. 800 cm³ — werden mit 20 cm³ Bleiessig versetzt, destilliert und der Rückstand nach dem Trocknen und Zerreiben mit Chloroform kalt ausgezogen. Nach 24 Stunden wird die Chloroformlösung über entwässertes Natriumcarbonat filtriert und destilliert. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade mit 5 cm³ Pinen aufgenommen, wobei das Digitoxin ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten wird die gleiche Menge Äther zugesetzt und nach zwölfstündigem Stehen die Flüssigkeit von dem braunen Präzipitat abgegossen. Dieses wird mit kleinen Mengen Äther gewaschen, bis dieser nicht mehr gefärbt wird. Nach dem Trocknen bei 100° wird der Rückstand in Chloroform gelöst, die Lösung mit 0,1 g Carboraffin versetzt und 6 Stunden stehengelassen. Die Lösung wird über geschmolzenes und gepulvertes Natriumcarbonat filtriert, das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird in ein tariertes Zentrifugenglas gebracht und mit 10 Tropfen Äther und 20 cm³ niedrigsiedendem Petroläther versetzt. Nach 4 Stunden hat sich beim Zentrifugieren das Digitoxin vollständig am Boden des Glases abgesetzt; es wird nach Entfernung der Flüssigkeit und nach dem Trocknen gewogen. Mindestgewicht 4 mg. Der Digitoxingehalt der Digitalisblätter schwankt zwischen 0,01—0,02%, keinesfalls ist die Angabe des Cod. franc. von 0,1% richtig.

CLOETTA (7) baut eine quantitative Trennung der Digitalisglykoside darauf auf, daß er die spezifischen Spaltprodukte als Basis der quantitativen Analyse in Verbindung mit der physiologischen Prüfung am Frosch wählt und aus den quantitativen Beziehungen der Genine zu ihren Glucosiden und aus den durch Tierversuche ermittelten Werten die ursprüngliche Zusammensetzung an Glucosiden rechnerisch ermittelt. Betreffs Ausführung der Methode muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. CLOETTA äußert selbst zu seiner Methode: „Es ist nicht möglich, in einfacher und doch genügend genauer Weise gewichtsanalytisch die Menge der wirksamen Bestandteile zu erfassen, weil zuviel Verunreinigungen mitgehen, sie zeigt aber auch, daß das Tierexperiment (Frosch) nur scheinbar zuverlässige Werte liefert."

WASICKY, LASCH und SCHONOVSKI (47) stellten Versuche an, die Glucoside nach dem Grade der Bitterkeit der Blätter zu bestimmen. Die Intensität des bitteren Digitalisgeschmackes wird im wesentlichen durch die herzwirksamen Glucoside bedingt. Unter Anwendung von Vergleichspräparaten konnten sie eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Wirkungsgrad und Bitterkeit feststellen.

b) Auch auf *colorimetrischem* Wege ist versucht worden, die Digitalisglucoside zu bestimmen. MARTINDALE versetzte die Lösungen von Digitalisglucosiden in Eisessig mit Molybdänschwefelsäure und verglich diese mit Testlösungen und Reagenszusatz. Die Methode hat sich nicht einführen lassen, da sie zu ungenaue Werte gibt. BALJET (1) verwendet Pikrinsäure als Reagens. Je 0,5 cm³ einer 1proz. alkoholischen Pikrinsäurelösung und einer 10proz. Natriumhydroxydlösung werden gemischt und mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. 5 cm³ dieser Mischung werden mit 1 mg Glucosid versetzt. KNUDSON und DRESBACH (21) geben unter Benutzung von Pikrinsäure folgende colorimetrische Methode an: 5 cm³ Digitalismacerat von bestimmter Konzentration werden mit 15 cm³ Wasser verdünnt, mit 2,5 cm³ 10proz. Bleizuckerlösung versetzt, auf 25 cm³ aufgefüllt und filtriert. 12,5 cm³ des Filtrates werden nach Zusatz von 1,25 cm³ einer 10proz. Dinatriumphosphatlösung auf 25 cm³ ergänzt und filtriert. Je 5 cm³ des Filtrates und einer 0,532proz. k-Strophanthinlösung werden mit je 5 cm³ einer Lösung von pikrinsaurem Natrium (95 cm³ 1proz. Pikrinsäurelösung mit 5 cm³ 10proz. Natronlauge) gemischt. Nach 20 Minuten erfolgt der colorimetrische Vergleich der entstehenden rotorange Färbung im Keilcolorimeter. Die Reaktion ist durch den Zuckerteil bedingt. Nach Versuchen von WASICKY und seinen Mitarbeitern (47) gestattet die Methode in der jetzigen Form nur Reinglykoside der Digitalis und andere Herzglucoside zu bestimmen. Zur Untersuchung der Digitalisdroge wäre diese mikrochemische

Methode erst dann brauchbar, wenn es durch eine einfache Methode gelänge, die herzwirksamen Glucoside so weit zu isolieren, daß andere die Färbung störende Substanzen nicht mehr vorhanden sind. Eine Parallelität zwischen Wirkung und Colorimeterwert konnte in keiner Weise festgestellt werden. Nach VAN PINXTEREN (36) zeigt die quantitative colorimetrische Bestimmung der Digitalisglucoside zu viele Fehler als daß sie das physiologische Wertbestimmungsverfahren ersetzen könnte. OCKELOEN und TIMMERS (32) verwenden als Vergleichslösung eine solche von Kaliumbichromat, deren Gehalt nach der Einstellung auf gleiche Farbintensität jodometrisch festgestellt wird, so daß der Wirkungswert der Digitalisblätter in Kubikzentimetern $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung seinen Ausdruck findet. Die nach dieser Methode berechneten Wirkungswerte sollen gut mit den auf physiologischen Wegen gefundenen übereinstimmen.

c) *Phyto-pharmakologische* Untersuchungsmethode. MACHT und KRANTZ jun. (25) haben festgestellt, daß die Auswertung der Digitalis durch Wachstumsversuche an keimenden Pflanzen ausgeführt werden kann. Das Prinzip besteht darin, daß vorgekeimte Samen, nachdem die Länge des Wurzelkeimlings gemessen ist, in Nährlösungen, die zum Teil unvermischt, zum Teil mit den zu prüfenden Auszügen in wechselnden Mengen versetzt werden, unter gleichen Bedingungen bezüglich Belichtung und Temperatur eine bestimmte Zeitlang gehalten werden. Es werden dann die Unterschiede im Längenwachstum der Wurzel gemessen und es zeigte sich dabei durch Vergleiche mit Tierversuchen, daß die Unterschiede im Längenwachstum ein gutes Bild der Toxizitätsunterschiede geben. Als besonderen Vorteil sehen die Verfasser die Gleichmäßigkeit der Resultate, die Möglichkeit der gleichzeitigen Untersuchung größerer Serien und die Einfachheit der Apparatur an. Das Verfahren ist folgendes: Trockene Samen von Lupinus albus L. werden über Nacht in weiches Wasser bei Zimmertemperatur eingeweicht, dann werden sie mit dem Hilum nach unten in feuchtes Sphagnummoos gepflanzt und bei 20° im Dunkeln gehalten. Am dritten Tage haben die Keimlinge 20—30 mm lange Wurzeln, die sich leicht genau messen lassen. Die so gekeimten Samen werden in Reagensgläser eingesetzt, derart, daß der Same selbst auf dem Reagensglasrand aufsitzt und die Wurzel in die in dem Glase enthaltene Nährflüssigkeit eintaucht. Die Nährflüssigkeit ist eine Mischung von 10,4 cm³ einer 0,5 molaren Calciumnitratlösung, 30 cm³ 0,5 mol. Magnesiumsulfatlösung, 36 cm³ einer 0,5 mol. Monokaliumphosphatlösung, mit destilliertem Wasser zum Liter aufgefüllt. Die Länge jeder einzelnen Wurzel wird vorher genau gemessen. Von dieser Stammnährlösung wird ein Teil mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, während zur Herstellung der zu prüfenden Lösungen ein Teil Stammlösung, die jeweils wechselnde Menge des Untersuchungsobjekts enthält und dann so viel Wasser verwendet wird, daß wieder das Volumen $1+1$ erhalten wird. Bei alkoholischen Lösungen ist die Kontrollösung noch mit so viel Alkohol zu versetzen, daß die Alkoholkonzentration die gleiche ist wie in der zu prüfenden Lösung. Die einzelnen Flüssigkeiten werden dann auf eine Anzahl Reagensgläser verteilt und dann wird jedes Glas mit einem Keimling beschickt. Darauf werden die Gläser 24 Stunden im Dunkeln bei 20° beiseite gestellt und die Längenveränderungen der einzelnen Keimlinge gemessen. Gleichzeitig wird durch intravenöse Injektionen der Einfluß der mit Normallösung verdünnten Digitalislösung auf das Katzenherz festgestellt. Das Wachstum der Keimlinge ist umgekehrt proportional der Konzentration der Tinktur in der Nährlösung. Es wurde gefunden, daß die Giftigkeit der verschiedenen Präparate auf dieselben Keimlinge bei sonstigen konstanten Bedingungen nicht dieselbe ist. Dieser Unterschied in der Giftigkeit läuft parallel mit der relativen Toxizität derselben Zubereitungen für Katzen.

d) *Physiologische* Wertbestimmungsmethoden. Digitaliswertbestimmungsmethoden werden zur Zeit überwiegend auf biologischem Wege ausgeführt. Die Anzahl der hierfür angegebenen Methoden ist groß, die Ansichten über den Wert

der einzelnen Methoden sind sehr geteilt. Eine Einigung über die Wahl der Bestimmungsmethode hat bisher nicht erzielt werden können. So läßt z. B. das amerikanische Arzneibuch U.S.P. X. den Wert der Wirksamkeit der Digitalisblätter am Froschherzen, das holländische Arzneibuch, V. Ausgabe, am Herzen der Katze nach HATCHER-BRODY feststellen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Verfahren beziehen sich nicht nur auf die Wahl der Versuchstiere, sondern auf die Herstellungsweise des für das Versuchstier bestimmten Extraktes und auf die Wahl der zur Beurteilung als maßgebend angesehenen physiologischen Reaktionen. Bei den meisten Methoden wird als Kriterium der Wirkungsstärke der systolische Ventrikelherzstillstand des Froschherzens benutzt. Die Einstellung am Froschherzen schlugen zuerst JAQUET 1898, dann ZIEGENBEIN 1902 vor. Zur Zeit sind folgende Methoden für die Wertbestimmung am Frosch gebräuchlich:

1. Die Methode von FOCKE. Ein Wasserfrosch, Rana temporaria, wird aufgespannt und das Herz freigelegt. In einen Oberschenkellymphsack wird $^1/_{50}$ des Körpergewichtes 10proz. Infus. eingespritzt und festgestellt, nach wie langer Zeit das Herz in Systole stillsteht. Der Valor wird wie folgt berechnet: ist p das Gewicht des Frosches in Gramm, d die Menge der eingespritzten Flüssigkeit, t die Zeitspanne zwischen Injektion und Herzstillstand, dann ist $v = \frac{p}{d \cdot t}$. Wird v mit der Verdünnungszahl der injizierten Digitalislösung multipliziert, die erhaltene Zahl durch 1000 dividiert, so wird der Valor V erhalten. 2. GOTTLIEB (9) bestimmt die kleinste Dosis, die innerhalb $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde an Rana temporaria von 30 g Gewicht systolischen Herzstillstand hervorruft. Diese Dosis nennt GOTTLIEB die Wirkungseinheit. Andere Forscher benutzen die Einstunden- (HALE) resp. Zweistundenmethode, z. B. PICK und WASICKY (35). GOTTLIEB zeigte, daß bei noch längerer Beobachtungszeit die Digitalisglucoside im Froschkörper Umsetzungen erfahren, so daß als neue Unbekannte bei den Methoden mit langer Beobachtungszeit — auch langfristige oder protahierte Methoden genannt — der Entgiftungsfaktor hinzutritt, der bei einigen Digitalisglucosiden in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist. 3. Trotzdem verwenden sehr viele Untersucher Methoden mit langer Beobachtungszeit, und zwar ursprünglich in Form der 12-Stunden- (HOUGHTON) oder der 24-Stunden-Methode (HEINZ), bei der die kleinste Dosis bestimmt wird, die nach Ablauf dieser Zeit das Froschherz zu systolischem Stillstand bringt. Mehr und mehr wird aber der Zeitfaktor ganz vernachlässigt und einfach die Dosis bestimmt, die in den Lymphsack injiziert, die Frösche tötet, wobei der Tod nicht durch systolischen Herzstillstand herbeigeführt werden muß. Hierbei können andere für Frösche schädliche Stoffe neben den Digitaliskörpern den Versuch beeinflussen. Da nun Sommer- und Winterfrösche und selbst Individuen desselben Fanges sowie nach der Begattung und vor der Eiablage stehende sich verschieden verhalten, so müssen die zu den Versuchen verwendeten Frösche mit einem Standardpräparat von konstanter Stärke verglichen werden. Das amerikanische Arzneibuch schreibt hierfür g-Strophanthin oder Ouabain vor, FOCKE benutzt bei seiner kurzfristigen Methode genau eingestellte Fol. Digitalis titrata, RAPP (38) Digitoxin KILIANI bei Anwendung des HALEschen Einstundenverfahrens und drückt den Wert eines Digitalispulvers in Digitoxineinheiten D.T.E. aus. Als Testpräparate sind auch Cymarin und Erythrophleinsulfat angewandt. GOTTLIEB ist der Ansicht, daß die Anwendung von Testpräparaten anderer Zusammensetzung keine richtige Werte geben, da die Empfindlichkeit von Fröschen für Digitalis und z. B. g-Strophanthin nicht gleichmäßig ab- und zunimmt; es muß deshalb Digitalispulver von bekannter und gleichbleibender Stärke verwendet werden. Nach Ansicht

von KROGH (22) ist das Herz von Rana temporaria für genaue Wertbestimmungen von Digitaliszubereitungen nicht geeignet, da es einen Teil der wirksamen Bestandteile festhält, was bei R. esculenta nicht der Fall ist; deswegen sollten nur die Eskulenten Verwendung finden. Das amerikanische Arzneibuch U. S. P. X. schreibt die Verwendung von R. pipiens SCHREBER vor. Der Nachteil aller Froschmethoden ist, daß die einzuspritzenden Flüssigkeiten konzentriert werden müssen und so die Gefahr der Sättigung auftritt, daß ferner die Empfindlichkeit der Frösche sehr verschieden ist und jedesmal mit Hilfe eines Standardpräparates geprüft werden muß und die Resultate während der Sommermonate ganz unzuverlässig werden, so daß die Wertbestimmungen nicht jederzeit ausgeführt werden können.

Für die physiologischen Wertmessungen der Digitalisblätter sind nach FOCKE sechsstündige 4proz. Kaltwasserausschüttelung und das 10proz. Heißwasserinfus. am zweckmäßigsten. GOTTLIEB extrahiert einen Teil der Blätter mit Alkohol in der Kälte und verdünnt dann mit höchstens 25 % Alkohol aufs 20fache, während HEFFTER-JOACHIMOGLU (11) 1 Teil Blätter mit 40 Teilen kochendem absolutem Alkohol 24 Stunden lang im Soxhlet extrahieren, den Extrakt bei 60° eindampfen und den Rückstand in 20 Teilen 25proz. Alkohol auflösen. Nach WIECHOWSKI (48) können durch Kolieren mit kaltem Wasser dem Pulver alle wirksamen Bestandteile entzogen werden. SHARP und BRANDSON fanden ebenso wie GOTTLIEB, daß mit 70proz. Alkohol größere Wirksamkeit als mit 99proz. erhalten werden kann. PICK und WASICKY (35) konnten mit schwachem Alkohol alle wirksamen Bestandteile extrahieren; sie arbeiten derart, daß sie 0,5 g lufttrockene, gepulverte und gesiebte Blätter mit 10 cm^3 25volumproz. Alkohol ansetzen und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehenlassen. 0,015 cm^3 der zentrifugierten Flüssigkeit werden je R. esculenta (nur Männchen) in den Brustlymphsack injiziert und nach 2 Stunden das Herz freigelegt und der Zustand notiert. Der Titer — als solcher wird die Dosis angenommen, bei der nach 2 Stunden die Kammer systolischen Stillstand zeigt — wird in Gramm Digitalis je Gramm Frosch angegeben, und zwar soll er bei einer guten Droge 0,0003 g Digitalis je Gramm Frosch betragen. Für die Praxis jedoch wird die Dosis von 0,0005 g als jene eines „Normalblattes“ zu empfehlen sein. STRAUB schüttelt 1 Teil Blätter mit 25 Teilen Wasser 6 Stunden, läßt dann die Blätter mit 25 Teilen 50proz. Alkohol eine Nacht bei 40° stehen, koliert, dampft die alkoholische Lösung bei 40° ein und nimmt den Rest in wenig Wasser auf. Beide Fraktionen werden getrennt zur Wertbestimmung benutzt. Nach einer anderen Methode von STRAUB (44) werden 1 g gepulverte und gesiebte Digitalisblätter im SOXHLETschen Extraktionsapparat mit 25 cm^3 absolutem Alkohol durch 12 Stunden auf dem Wasserbade extrahiert und mit Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt. Von dieser Lösung werden je 20 g R. temporaria 0,5 cm^3 in den Bauchlymphsack injiziert und müssen den Tod des Tieres herbeiführen. Der Titer des 2proz. Digitalisauszuges, von dem 0,5 cm^3 20 g Frosch, d. h. 0,025 cm^3 1 g Frosch töten, wird mit 40 Froschdosen für 1 cm^3 oder mit 2000 F.D. (Froschdosen) für 50 cm^3 Extraktlösung = 1 g Digitalis bezeichnet. Der wirkliche Digitalistod des Tieres wird durch die Besichtigung des Herzens erkannt, wobei die Kammer systolischen Stillstand zeigen soll. Die injizierte Flüssigkeit soll 1 cm^3 nicht überschreiten. STRAUB hat die von ihm ausgearbeiteten pharmakologischen Meßmethoden unter Benutzung der chemischen Trennungsmethoden zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Aktivglucoside in Blättern von D. purpurea verwertet. Der Titer der einzelnen Aktivglucoside, an einzelnen Substanzen ermittelt, ist diejenige absolute Glucosidmenge, die bei Injektion in den Bauchlymphsack ohne Rücksicht auf die Vergiftungsdauer eines männlichen Grasfrosches durch tonischen Ventrikelstillstand eben gerade tötet. Diese Werte sind in den Monaten Oktober bis Mai mit 10 % Genauigkeit zu gewinnen und haben für die wirksamen Bestandteile des Digitalisblattes folgende Größen: Gitalin 0,0058 mg, Digitalein 0,005 mg, Digitoxin 0,00365 mg je Gramm Frosch. In 100 g Folia Digitalis titrata wurden ermittelt an Gitalin 65500 F.D. entsprechend 0,375 g, an Digitalein 74500 F.D. entsprechend 0,37 g, an Digitoxin 65000 F.D. entsprechend 0,24 g. — PITTENGER (37) verwendet als Versuchstiere Goldfische; es wird die kleinste Menge Digitalisextrakt bestimmt, die in 500 cm^3 Wasser gebracht, bei genau 22° imstande sind, einen Goldfisch von 6,5—7,5 cm Länge zu töten. Andere Forscher bedienen sich zur Wertbestimmung der Warmblüter, z. B. HEINZ der Mäuse, HASKELL der Meerschweinchen, EGGLESTON sowie HATCHER und BRODY der Katzen. Es werden die durch Digitalis hervorgerufenen Änderungen des Blutdruckes direkt im strömenden Blute bestimmt. Die Vorzüge der Prüfung an Katzen sollen sein: 1. Die Eichung wird an dem Herzen von Warmblütern vorgenommen, die dem Menschen näherstehen als der Frosch, 2. die individuelle Empfindlichkeit der Katzen schwankt viel weniger als die der Frösche, 3. der Einfluß der Temperatur fällt weg, und es brauchen nicht jedesmal vergleichende Bestimmungen mit Standardpräparaten vorgenommen werden; auch kann die

Eichung das ganze Jahr vorgenommen werden, 4. die Unterschiede in der Resorptionsgeschwindigkeit spielen keine Rolle, da diese intravenös eingespritzt werden, 5. es kann mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden. Das holländische Arzneibuch, 5. Ausgabe, schreibt $^1/_2$proz. Aufgüsse vor. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Infus wird in Kubikzentimeter je Kilogramm Katze berechnet und angegeben. Es stimmt der Valor 4 der Fingerhutblätter nach Focke mit etwa 18,75 cm^3 des $^1/_2$proz. Aufgusses auf 1 kg Körpergewicht überein, welche Menge nötig ist, um bei der Katze Herzstillstand in Systole zu verursachen. Nach der Methode von Hatcher-Brody werden Katzen von 2—3 kg Gewicht in Äthernarkose auf das Operationsbrett gespannt, tracheotomiert und künstliche Atmung mit Äthernarkose eingeleitet. In die Arteria carotis wird eine Glasröhre eingeführt und diese mit einem Quecksilbermanometer verbunden, um den Blutdruck aufzeichnen zu können. Es wird dann aus einer graduierten Bürette unter Druck von Paraffinum liquidum aus einer Mariottschen Flasche ein auf 37° (Körpertemperatur) gebrachtes $^1/_2$proz. Infusum, welches mit Kochsalz auf 0,9 %, d. h. isotonisch gebracht ist, in die Venia jugularis externa einlaufen lassen, und zwar wird die Schnelligkeit des Einlaufes so geregelt, daß in der Minute 1 cm^3 Flüssigkeit einschießt. Der Blutdruck wird auf einem Schleifenkymographen geschrieben, der Eintritt des Todes (Blutdruckabfall) festgestellt und die verbrauchte Infusummenge in der Bürette abgelesen. Nach dem Tode des Tieres wird dieses seziert und schwangere sowie kranke Tiere werden ausgeschaltet, d. h. diese Versuche werden verworfen. Zur Bestimmung einer Droge werden mindestens drei Versuche ausgeführt und das Mittel aus diesen gezogen. Der Fehler beträgt im Mittel 6 %. Bond (2) zeigte, daß die gleiche Menge Digitalis bei Katzen von verschiedenem Gewicht zum Tode führte; wird dagegen die Maximaldosis nach dem Herzgewicht berechnet, so wird der Fehler, der sich aus der individuellen Verschiedenheit der Tiere ergibt, sehr verringert. Nach Untersuchungen von Fromherz und Welsch (8) sind bei Präparaten, die als einen wesentlichen Bestandteil Digitoxin enthalten, Frosch- und Hatcher-Werte parallel, also gleich brauchbar; Präparate, die dem Gitalin Kraft entsprechen, werden mit der Froschmethode wirksamer gefunden als mit der Katzenmethode. Nicht nur Gitoxin und Bigitalin Cloetta, sondern vor allem die Genine zeichnen sich durch eine Katzenwirksamkeit bei relativ geringem Froschtiter aus. Vor allen Dingen bei Beimengung von Geninen sagt die Katzenmethode für die praktische Brauchbarkeit eines Präparates weniger aus als die Froschmethode. Die Wertbestimmung an der Katze nach Hatcher liefert einen guten, unschwer reproduzierbaren Titer, der allerdings sich nicht mit der Dosis letalis minima deckt. Die Dosis letalis minima bei zeitloser Beobachtung ist bei den Glucosiden der Digitalisblätter etwa 50 % der Hatcher-Dose. Nur bei Gitoxin liegt die Dosis letalis minimalis dem Hatcher-Wert näher. Das entspricht einer etwas geringeren Haftfestigkeit des Gitoxins im Organismus. Nach Levy und Pichot (23) ist die Methode von Hatcher ebensogut am Hunde wie an der Katze anwendbar. Der Hund soll weniger empfindlich gegen Digitalis als die Katze sein. Nyiri und Dubois (31) betonen, daß sich zur Standardisierung von Digitalis Warmblüter besser als Kaltblüter eignen. Sie finden, daß der Endpunkt der Versuche am besten durch den Abfall des Blutdruckes auf 0° bestimmt ist und geben auf dieser Grundlage eine neue am Kaninchen arbeitende Methode.

Nach der „Taubenerbrechenmethode" von Hanzlik (10) erhalten gesunde Tauben von 300—400 g Gewicht intravenöse Injektionen der mit physiologischer Kochsalzlösung hergestellten Lösungen. Je drei Tauben erhalten die gleichen Mengen. Die Dosis, die an zwei Tauben einer Gruppe innerhalb 10—15 Minuten Erbrechen hervorrufen, gibt die „geringste brechenerregende Dosis" je Kilogramm Körpergewicht an. Der Vorteil dieser Methode der Digitalisauswertung soll darin bestehen, daß die geringste brechenerregende Dosis je Kilogramm Körpergewicht direkt die wahrscheinlich therapeutische Dosis für den Menschen (je Kilogramm Körpergewicht) angibt.

Bei allen diesen physiologischen Wertbestimmungen wird nur die Wirkungsstärke bei parenteraler Zufuhr bestimmt, verschiedene Präparate, die bei intravenöser Injektion gut wirken, haben aber bei Zufuhr per os beim Menschen nicht dieselbe therapeutische Wirkung. Es ist deshalb auch die klinische Auswertung der Digitalisblätterpräparate versucht, über die Martin und Andrus (28) berichten. Die Ergebnisse der klinischen Auswertung stimmten mit denen der biologischen gut überein. Ludwig (24) arbeitete eine Methode aus, die gestattet, die blut- und gewebeschädigenden Ballaststoffe der Digitalisstoffe zu bestimmen. Sie beruht darauf, daß die Konzentration von Digitonin in physiologischer Kochsalzlösung ermittelt wird, die hinreicht, um eine Suspension ausgewaschener Blutkörperchen einer bestimmten Tierart, z. B. Kaninchen, innerhalb eines bestimmten Zeitraumes aufzulösen und daß damit die Lösung der zu untersuchenden Digi-

talissubstanz verglichen wird: Aus dem Verbrauch der Digitoninlösung läßt sich der „Digitoninwert" der festen Substanz errechnen.

STRAUB (42) hat darauf hingewiesen, daß mittels einer Wertbestimmungsmethode für ein einzelnes der Aktivglucoside aus dem Grunde keine ausreichende Auskunft über den Gesamtwirkungswert zu erhalten ist, weil möglicherweise nicht nur eine Summierung der Wirkungen aller Inhaltsstoffe, sondern eine Potenzierung eintritt. Weiterhin beeinflussen die Glucoside untereinander sowie ihre Beistoffe die Löslichkeit und Resorptionsfähigkeit. Es darf also kein einzelner Wirksamkeitsfaktor herausgegriffen werden, um auf ihn eine Wertbestimmung der gesamten Droge mittels exakter chemischer Analyse aufzubauen.

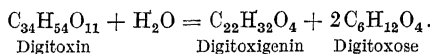
In den neuesten Ausgaben der Arzneibücher vieler Länder ist die Untersuchung von Arzneimitteln, speziell der Digitalisblätter und deren Zubereitungen vermittels biologischer Methoden vorgeschrieben. Das Bestreben, diese Methoden international zu regeln, ist gescheitert an dem Kampf der Meinungen, der wohl erst sein Ende finden wird, wenn es gelungen ist, die Gehaltsbestimmungen der einzelnen Digitalisglucoside durch chemische oder physikalische Methoden auf eine exaktere Grundlage zu stellen als dies bisher auch bei den biologischen Methoden möglich ist (47).

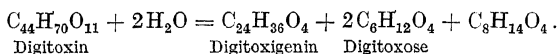
E. Die Reinisolierung der Digitalisglucoside und ihre Eigenschaften.

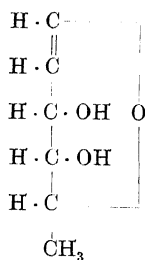
Digitoxin $C_{41}H_{64}O_{13}$. Das Digitoxin ist oft verunreinigt (56) a) durch Gitoxin, das in reinem Zustande in Alkohol und Chloroform fast unlöslich ist, aber bei Anwesenheit von Fremdstoffen ganz veränderte Löslichkeitsverhältnisse zeigt; b) durch β-Digitoxin KILIANI, welches dieselben Farbenreaktionen wie Digitoxin gibt, aber aus verdünntem Alkohol mit ca. 12% Wasser krystallisiert, während das lufttrockene Digitoxin nur ca. 2% Wasser enthält; es schmilzt lufttrocken bei 145°, aus wasserfreien Lösungsmitteln umkrystallisiert bei 240°; c) das Gitogenin, das kein Lacton ist wie die erstgenannten Stoffe und nicht die charakteristische Blaufärbung mit KILIANIS Reagens liefert. WINDAUS und FREESE (56) digerieren die Rohglucoside mit Chloroform, filtrieren die ungelöst gebliebenen Anteile ab, die auf Gitoxin verarbeitet werden, destillieren das Chloroform ab und krystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Blutkohle um. Die hierbei erhaltenen Fraktionen werden wieder auf ihr Verhalten gegen Chloroform geprüft, wobei noch in Chloroform unlösliche Anteile abgetrennt werden. Die Chloroformlösung wird konzentriert, hieraus mit Äther das Digitoxin gefällt und dieses so lange aus siedendem Essigester, verdünntem Alkohol oder aus Äther-Chloroform umkrystallisiert, bis perlmutterglänzende rechteckige, weiße Tafeln vom Schmelzpunkt 255—257° erhalten werden, die in Chloroform leicht löslich sind. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert, schmelzen die Krystalle lufttrocken bei 233—235°. Es ist nicht geklärt, ob dieses Material Wasser oder Alkohol als Krystallösungsmittel enthält. Bei der Löslichkeitsbestimmung ergab sich, daß 1 g Digitoxin bei 10° 10,8 g Chloroform und bei 20° 380 g Essigester zur Lösung braucht (56); in Wasser ist es fast unlöslich. Löslich ist es ferner in Alkohol, Amylalkohol, Pyridin, wenig löslich in Ligroin und Äther. Für das Handelsprodukt verlangt das französische Arzneibuch 1908 einen Schmelzpunkt von 242°. CLOETTA gibt den Schmelzpunkt 252—253° an. Gegen Emulsin und Invertase soll das Digitoxin nach CLOETTA und FISCHER resistent sein.

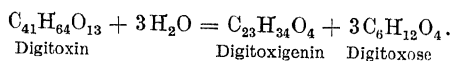
SCHMIEDEBERG zweifelte an der Glucosidnatur des Digitoxins, gibt aber ein Spaltprodukt, das Toxiresin, ein toxisches Krampfgift ohne Digitaliswirkung

an. KILIANI spaltete das Digitoxin durch Behandlung mit 50proz. Alkohol und etwas Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und gibt folgende Spaltgleichung an:

$$\underset{\text{Digitoxin}}{C_{34}H_{54}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{22}H_{32}O_4} + \underset{\text{Digitoxose}}{2\,C_6H_{12}O_4}.$$

CLOETTA (6) stellte folgende Spaltgleichung auf:

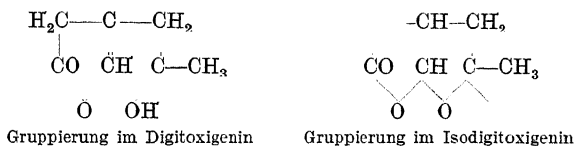
$$\underset{\text{Digitoxin}}{C_{44}H_{70}O_{11}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{24}H_{36}O_4} + \underset{\text{Digitoxose}}{2\,C_6H_{12}O_4} + C_8H_{14}O_4.$$

Die Verbindung $C_8H_{14}O_4$ ist ein schlecht charakterisierbares Öl, das schon KILIANI in Händen gehabt hat; es ist sicher kein einheitlicher Stoff. Außer diesem Stoff glaubt CLOETTA (6) noch einen zweiten Stoff von der Formel $C_8H_{14}O_4$ erhalten zu haben, der beim Erhitzen des Digitoxins im Kathodenvakuum auf etwa 270° entweicht und nach Umkrystallisieren aus Toluol oder nach Umsublimieren bei 116° schmilzt. Aus den Rückständen der Vakuumdestillation des Digitoxins scheidet CLOETTA noch einen Körper ab, den er Digitan nennt von der Zusammensetzung $C_{36}H_{56}O_{10}$ (6). Es hat den Schmelzpunkt 142—153°, ist fast unlöslich in Wasser, leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als Digitoxin. Bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure entstehen 40% Digitoxose und 57% Digitoxigenin. Nach WINDAUS und seinen Mitarbeitern ist das bei der thermischen Spaltung des Digitoxins entstandene Sublimat eine Anhydrodigitoxose vom Charakter des Rhamnals und besitzt die Formel $C_6H_{10}O_3$, während das Öl ein Einwirkungsprodukt der alkoholischen Salzsäure auf Digitoxose darstellt und im wesentlichen aus Äthyldigitoxosid besteht. Die Anhydrodigitoxose, von MICHEEL (30) auch Digitoxosen genannt, hat die Formel

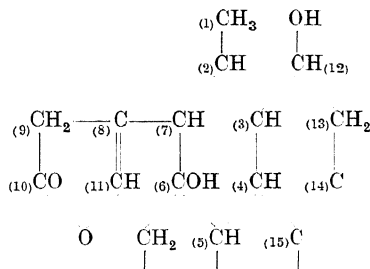
$$\begin{array}{l} H\cdot C\text{———}\,\rceil \\ \quad\; \| \qquad\quad | \\ H\cdot C \qquad\; | \\ \quad\; | \qquad\quad | \\ H\cdot C\cdot OH \;\; O \\ \quad\; | \qquad\quad | \\ H\cdot C\cdot OH \;\; | \\ \quad\; | \qquad\quad | \\ H\cdot C\text{———}\,\rfloor \\ \quad\; | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

Sie schmilzt bei 118,5—119,5° und hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{19} = +(100 \times 3{,}51^0) : 1 \times 1{,}085 = 323^0$ (Wasser). Die von CLOETTA als $C_8H_{14}O_{14}$ formulierten Spaltstücke sind also Umwandlungsprodukte der Digitoxose und an ihre Stelle muß 1 Mol. Digitoxose treten (59). Das Digitan ist vielleicht mit dem Umwandlungsprodukte verunreinigtes, unzersetztes Digitoxin. Das Digitoxigenin hat nach WINDAUS nicht die Formel $C_{24}H_{36}O_4$, sondern die Formel $C_{23}H_{34}O_4$. Für das Digitoxin leitet sich hieraus die Formel $C_{41}H_{64}O_{13}$ ab und die Spaltung wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\underset{\text{Digitoxin}}{C_{41}H_{64}O_{13}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_4} + \underset{\text{Digitoxose}}{3\,C_6H_{12}O_4}.$$

Das **Digitoxigenin** ist ein einfach ungesättigtes Dioxylacton; die eine Hydroxylgruppe spaltet es leicht ab unter Bildung einer zweiten Doppelbindung; die zweite Hydroxylgruppe gehört einer sekundären Alkoholgruppe an, die in einem hydroaromatischen Ringe neben einer Methylengruppe steht. Da dem Digitoxigenin nur zwei Hydroxylgruppen zur Bindung der 3 Mol. Digitoxose zur Verfügung stehen, müssen mindestens zwei Digitoxosemoleküle disaccharidartig miteinander verknüpft sein (59). Das gesättigte Stammlacton des Digitoxigenins

besitzt die Formel $C_{23}H_{26}O_2$. Das Digitoxigenin (59) bildet gut ausgebildete Prismen, schmilzt bei 250°, $[\alpha]_D^{17} = +19{,}1^0$ ($c = 1{,}36$, $l = 1$, $\alpha_{17} = +0{,}26^0$, Methylalkohol). Wenn Digitoxigenin mit alkoholischer Natronlauge behandelt wird, findet eine Aufspaltung an der Lactongruppe statt, es entsteht, wie KILIANI nachgewiesen hat, das dixgeninsaure Natrium, welches beim Ansäuern eine Dixgeninsäure gibt, die sich leicht anhydrisiert und in ein Isodigitoxigenin übergeht. Dieses bildet aus Alkohol oder Aceton lange Nadeln vom Schmelzpunkt 272° und gibt genau wie das Digitoxigenin ein Acetylderivat und ein Keton, gibt aber beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure kein Anhydroderivat und ist katalytisch nicht hydrierbar. JACOBS und GUSTUS (15) und JACOBS und HOFFMANN (16) nehmen an, daß im Digitoxigenin ein β-γ-ungesättigtes Dioxylacton vorliegt, dessen tertiäre Hydroxylgruppe sich in reaktionsfähiger Stellung zur Lactongruppe befindet. Bei der Behandlung mit Alkalien wird das Oxylacton zu dem Salz einer Aldehydo-oxy-carbonsäure aufgespalten, die sich beim Ansäuern leicht in ein Anhydroderivat verwandelt, das gleichzeitig Lacton und Lactol ist.

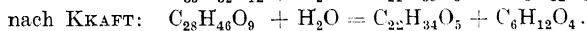
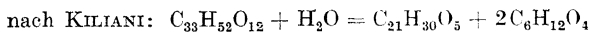
```
H2C——C——CH2                -CH—CH2
 |
 CO  CH  C—CH3             CO  CH  C—CH3

   O   OH                    O   O
```

Gruppierung im Digitoxigenin — Gruppierung im Isodigitoxigenin

JACOBS und ELDERFIELD (13) stellen für Digitoxigenin folgende Strukturformel auf:

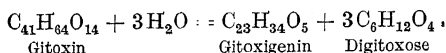
```
                       (1)CH3     OH
                          |        |
                       (2)CH      CH(12)

(9)CH2 —(8)— C —(7)— CH   (3)CH   (13)CH2
    |        ||      |       |        |
(10)CO   (11)CH  (6)COH   (4)CH    (14)C

     O         CH2   (5)CH      (15)C
               |       |           |
```

Gitoxin WINDAUS $C_{41}H_{64}O_{14}$ = Oxydigitoxin (Anhydrogitalin). 10 g des MERCKschen Nebenproduktes der Digitoxinfabrikation werden nach WINDAUS und SCHWARTE (58) mit 250 cm³ Chloroform und 250 cm³ Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt, bis sie fast vollständig in Lösung gegangen, die filtrierte Lösung mit 1 g Blutkohle 10 Minuten gekocht und nach Filtration auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft. Nach ca. 2 Stunden wurden die entstandenen Krystalle abgesaugt, Ausbeute ca. 6 g. Diese werden in 600 cm³ siedendem Chloroform-Methylalkohol gelöst und wieder auf 170 cm³ eingedampft. Dieses Reinigungsverfahren wird nochmals wiederholt und so Gitoxin in Nadeln erhalten, die sich bei raschem Erhitzen bei 266—269° zersetzen. Ausbeute 4,2 g. Die Krystalle sind in Wasser, Chloroform, Alkohol sehr schwer und auch in dem Chloroform-Alkoholgemisch nur etwa 1 : 200 bei 18° löslich.

Das Anhydrogitalin KRAFT ist ein in geringem Maße verunreinigtes Gitoxin; beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure tritt Spaltung ein, und zwar in Anhydrogitaligenin und 2 Mol. Digitoxose

nach KILIANI: $C_{33}H_{52}O_{12} + H_2O = C_{21}H_{30}O_5 + 2\,C_6H_{12}O_4$

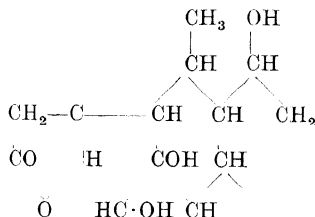
nach KRAFT: $C_{28}H_{46}O_9 + H_2O = C_{22}H_{34}O_5 + C_6H_{12}O_4$.

Anhydrogitalin — Anhydrogitaligenin — Digitoxose

Das Spaltprodukt des Gitoxins hat aber die Formel $C_{23}H_{34}O_5$ und WINDAUS (58) nennt es Gitoxigenin, außerdem zerfällt das Gitoxin in 1 Mol. Gitoxigenin und 3 Mol. Digitoxose gemäß folgender Gleichung:

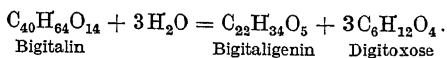
$$\underset{\text{Gitoxin}}{C_{41}H_{64}O_{14}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Gitoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{Digitoxose}}{3\,C_6H_{12}O_4}.$$

Das **Gitoxigenin** = Oxydigitoxigenin spaltet nach WINDAUS sehr leicht 2 Mol. Wasser ab und geht in ein Dianhydroderivat über, dessen Identität mit dem Digitaligenin aus dem Samenglucosid Digitalinum verum mit voller Sicherheit nachgewiesen ist. Das Gitoxigenin enthält ein Kohlenstoffgerüst mit vier hydrierten Ringen wie Cholesterin und die Gallensäuren. Es ist ein einfach ungesättigtes Trioxylacton; es addiert nur 1 Mol. Wasserstoff und bildet ein gesättigtes Trioxylacton des Dihydrogitoxigenins. Sowohl Gitoxigenin wie Dihydrogitoxigenin spalten mit alkoholischer Salzsäure leicht 2 Mol. Wasser ab und geben Dianhydroderivate; die Alkoholgruppe, die unter diesen Bedingungen erhalten bleibt, ist sekundär und steht benachbart einer Methylengruppe in einem hydroaromatischen Sechs- oder Siebenring. Bei der katalytischen Hydrierung der Dianhydroderivate entstehen Gemische stereoisomerer Alkohole von der Formel $C_{23}H_{36}O_3$; die Stereoisomerie kommt augenscheinlich dadurch zustande, daß bei der Absättigung der Doppelbindungen neue asymmetrische Kohlenstoffatome gebildet werden. JACOBS und GUSTUS (15) sind der Ansicht, daß sich auch Gitoxigenin in die Reihe der Δ-β-γ-Lactone einreihen läßt, deren tertiäre Hydroxylgruppe sich ebenfalls in reaktionsfähiger Stellung zur Lactongruppe befindet. Das Gitoxigenin, isomer mit dem Periplogenin, dem Spaltprodukt des Periplocins, läßt sich auf ähnliche Weise wie das Digitoxigenin in die Isoverbindung in das Isogitoxigenin überführen. Das Isogitoxigenin ist ebenfalls ein Lacton von der Lactolform eines Oxyaldehyds, das gegen Alkali große Beständigkeit zeigt. Das Isogitoxigenin stellt, aus trockenem Chloroform krystallisiert, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 249—250°, aus Alkohol Prismen oder Nadeln dar vom Schmelzpunkt 218°, die jedenfalls noch Krystallalkohol enthalten. Sowohl Isodigitoxigenin als auch Isogitoxigenin geben die LEGALsche Reaktion nicht mehr. Die Umlagerung ist hier folgende:

```
                 |
CH2—C——C—              CH2—CH   C—
                        |     |     |
CO   CH  COH           CO   CH    C
  \  /     |\            \  / \  / \
   O                      O    O
```

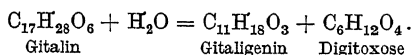
Nach JACOBS und ELDERFIELD (13) ist die Formel für Gitoxigenin = Oxydigitoxigenin:

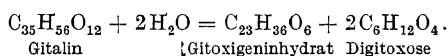
```
                 CH3   OH
                 |     |
                 CH    CH
                /  \  /  \
CH2—C———— CH    CH    CH2

CO    H    COH  CH
                /\

 O   HC·OH  CH
```

Bigitalin cryst. und **Gitalin** cryst. CLOETTA (7). Bigitalin CLOETTA (7) stellt kleine prismatische Krystalle dar, die sich bei 265° zu färben beginnen und bei raschem Erhitzen bei 282° schmelzen. Bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure entsteht das Bigitaligenin als leichtes voluminöses, weißglitzerndes Pulver

vom Schmelzpunkt 232°, welches in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester leicht löslich, unlöslich in Äther ist. $[\alpha]_D^{20} = +34{,}64^0$ (0,3 g in 16,3 g Alkohol, $l = 1$, $d = 0{,}8$, $\alpha = +0{,}58$). CLOETTA gibt dem Genin die Formel $C_{22}H_{34}O_5$ und folgende Spaltgleichung:

$$\underset{\text{Bigitalin}}{C_{40}H_{64}O_{14}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Bigitaligenin}}{C_{22}H_{34}O_5} + \underset{\text{Digitoxose}}{3\,C_6H_{12}O_4}.$$

Sowohl WINDAUS und seine Mitarbeiter (58, 61) als auch JACOBS und GUSTUS (15) wiesen die Identität des Bigitalins mit Gitoxin nach. Nach den Forschern hat das Genin die Formel $C_{23}H_{34}O_5$; es ist identisch mit Oxydigitoxigenin.

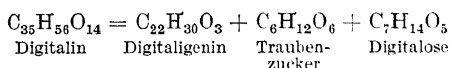
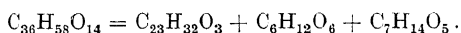
Das Gitalin cryst. CLOETTA (7), das JACOBS und GUSTUS (15) bei einer Nacharbeit nicht gewinnen konnten, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und heißem Essigester, inaktiv und hat den Schmelzpunkt 245—247°. Für das Genin gibt CLOETTA die Formel $C_{11}H_{18}O_3$ an; es sollen feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 222° sein, die leicht in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform löslich seien. Das Genin gebe die gleichen Farbreaktionen und habe dieselbe spezifische Drehung wie das Bigitaligenin. Die Spaltung verlaufe gemäß folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Gitalin}}{C_{17}H_{28}O_6} + H_2O = \underset{\text{Gitaligenin}}{C_{11}H_{18}O_3} + \underset{\text{Digitoxose}}{C_6H_{12}O_4}.$$

CLOETTA behauptet, daß durch passende Auswahl der Salzsäurekonzentration, der Temperatur und der Zeitdauer bei der Spaltung des Glucosids, welches sonst das Genin $C_{11}H_{18}O_3$ liefert, die Bildung des Genins $C_{22}H_{30}O_3$ gelingt gemäß der Formel $2\,C_{11}H_{18}O_3 - 3\,H_2O = C_{22}H_{30}O_3$ oder $2\,C_{11}H_{18}O_3 = C_{22}H_{34}O_5 + H_2O$. In diesem Befunde sieht CLOETTA (7) das Neue und Grundlegende seiner Untersuchungen; er betont, daß hier im Prinzip zum ersten Male eine Synthese in der Digitalischemie gelungen sei. Nach Auffassung von WINDAUS (49) ist das Gitaligenin aber nichts anderes als Gitoxigeninhydrat oder Oxydigitoxigeninhydrat. Die Beziehungen der Hydratbildung, die KRAFT für das Gitalin und das Anhydrogitalin angenommen hat, treffen für die Aglucone zu. Die Spaltungsgleichung muß demnach lauten:

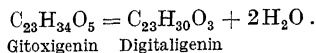
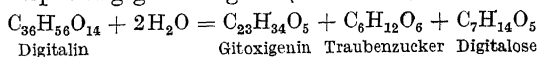
$$\underset{\text{Gitalin}}{C_{35}H_{56}O_{12}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Gitoxigeninhydrat}}{C_{23}H_{36}O_6} + \underset{\text{Digitoxose}}{2\,C_6H_{12}O_4}.$$

Digitalinum verum $C_{36}H_{56}O_{14}$. Das Rohdigitalin wird in Extraktionshülsen 6 Stunden mit Äther und dann 6 Stunden mit Chloroform extrahiert, wobei die färbenden Verunreinigungen und nur wenig Digitalin in Lösung geht; das in der Hülse zurückbleibende Material wird mit siedendem Aceton extrahiert. Hierbei löst sich die Hauptmenge des Glucosids auf und scheidet sich beim Erkalten in groben Körnern aus. Aus Methylalkohol-Äther umkrystallisiert stellt es eine weiße Masse dar, die in 2 Teilen Methylalkohol gelöst und mit 3 Teilen Wasser gefällt wird. Es bildet keine gut ausgebildeten Krystalle, sondern nur quellungsfähige Körner, die keinen scharfen Schmelzpunkt haben; er liegt nach dem Trocknen bei 115° bei 229° (53, 57). In Wasser ist es schwer löslich, ebenso in Chloroform und Äther, leicht löslich in Weingeist. SCHMIEDEBERG gibt an, daß es bei der Spaltung außer Zucker einen harzartigen Stoff, das Digitaliresin, ein toxisches Krampfgift ohne Digitaliswirkung gebe. KILIANI stellte fest, daß es bei der hydrolytischen Spaltung in Digitaligenin, Traubenzucker und Digitalose zerfällt gemäß der Gleichung:

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{35}H_{56}O_{14}} = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{22}H_{30}O_3} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Digitalose}}{C_7H_{14}O_5}$$

oder

$$C_{36}H_{58}O_{14} = C_{23}H_{32}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5.$$

Dem Digitaligenin kommt nach Untersuchungen von WINDAUS, WESTPHAL und STEIN (61) die Formel $C_{23}H_{30}O_3$ zu; es ist nicht das primäre Spaltprodukt des Digitalins, sondern entsteht aus dem eigentlichen Spaltstück, dem Gitoxigenin, durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser. Aus den Spaltstücken leitet sich nach WINDAUS und HAACK (57) für das Digitalinum verum die Formel $C_{36}H_{56}O_{14}$ und die folgende Spaltungsgleichung ab (s. auch 54):

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{36}H_{56}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Gitoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Digitalose}}{C_7H_{14}O_5}$$

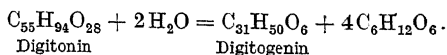
$$\underset{\text{Gitoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_5} = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{23}H_{30}O_3} + 2\,H_2O\,.$$

Das Digitaligenin stellt aus Methylalkohol krystallisiert lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 211—212° dar, die in Wasser unlöslich, in Äther schwer, in Alkohol löslich sind.

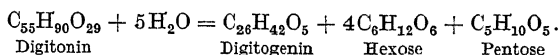
Interessant sind die nahen Beziehungen des Digitalins zu dem ihm pharmakologisch so nahe verwandten Krötengift Bufotoxin und zu den Sterinen und Gallensäuren (51). Nach WINDAUS (50) erwies sich das Digitaligenin nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht deutlich antirachitisch. Besonders eng sind die Beziehungen zwischen den Anhydroderivaten der Herzgiftaglucone mit dem Ergosterin. Es ist WINDAUS so gelungen, aus einem ursprünglichen Herzgift eine antirachitisch wirksame Substanz herzustellen.

Digitonin $C_{55}H_{90}O_{29}$. Nach der von KILIANI (18) ausgearbeiteten Methode wird das Rohdigitonin mit Amylalkohol als schwerlösliche Additionsverbindung gefällt, das so gewonnene vakuumtrockene Material in der zehnfachen Menge 50proz. heißem Alkohol gelöst und abgewartet, bis sich das Gitonin in Form strukturloser Körper abgeschieden hat. Sobald sich dem Niederschlage Krystalle beizumischen beginnen, wird abfiltriert und es werden im Filtrate schöne Nadeln von Digitonin abgeschieden. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis das ausfallende Digitonin bei mikroskopischer Betrachtung völlig einheitlich erscheint; dann wird es aus 85proz. Alkohol umkrystallisiert. WINDAUS (52) stellte fest, daß, obschon das nach diesem umständlichen Verfahren erhaltene Digitonin prachtvoll krystallisiert, es noch nicht rein ist. Bei Abbauversuchen mit diesem Material werden immer wieder Derivate des Gitonins, vor allem Gitogensäure, die sich wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel in den Reaktionsprodukten allmählich anreichert, angetroffen. WINDAUS und seine Mitarbeiter (52) stellten fest, daß Digitonin und Gitonin außer durch höhere Alkohole auch durch Äther aus wäßrigen Lösungen fällbar sind und daß es bei Gitonin länger als 1 Stunde dauert, bis die Fällung einsetzt, während Digitonin in wenigen Minuten praktisch ausgefällt ist. Zu einer mit Wasser von nicht über 85° hergestellten 5proz. Lösung wird Äther im Überschuß zugesetzt. Aus der Digitoninlösung scheidet sich innerhalb 30 Minuten ein voluminöser Niederschlag ab, während in der Gitoninlösung erst nach $1^1/_2$ Stunden eine Fällung einsetzt. Aus dem einmal mit Äther umgefällten, vakuumtrockenen Digitonin wird wieder auf dieselbe Weise eine wäßrige 5proz. Lösung hergestellt und nach dem Erkalten mit Äther versetzt. Innerhalb von 10 Minuten fällt jetzt das Digitonin. Die Mutterlaugen des Digitonins, die die innerhalb 1 Stunde nicht ausgefällten Saponine enthalten, werden mit Amylalkohol versetzt, die ausfallenden Anlagerungsverbindungen werden nach KILIANIS Angaben (18) auf Gitonin verarbeitet. Das aus den Mutterlaugen noch gewonnene Rohdigitonin wird wieder mittels Äther auf reines Digitonin verarbeitet. Im Digitonin des Handels sind ca. 80% Digitonin, 10—20% Gitonin und 5—15% andere Saponine.

Das Digitonin bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol, schwer in Äther und Chloroform wenig löslich ist und bei etwa 225°

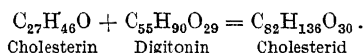
sintert. Es ist linksdrehend, und zwar ist $[\alpha]_D^{20} = -54{,}3^0$ (0,4474 g [bei 100° getrocknet] in 15,8 cm³ Methylalkohol, $l = 2$, $\alpha = -3{,}077$) (nach KILIANI). SCHMIEDEBERG berichtet über zwei nicht krystallisierte Spaltprodukte des Digitonins, das Digitoresin und das Digitonein; das letztere wird bei langdauernder Hydrolyse in Digitogenin gespalten. Unter besonderen Umständen erhielt SCHMIEDEBERG bei der Hydrolyse einen Körper, den er als Paradigitogenin beschreibt. Nach KILIANI wird das Digitonin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Digitogenin, Glucose und Galaktose gemäß folgender Gleichung gespalten:

$$\underset{\text{Digitonin}}{C_{55}H_{94}O_{28}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Digitogenin}}{C_{31}H_{50}O_6} + 4\,C_6H_{12}O_6\,.$$

Nach WINDAUS und WEIL (60) muß diese Spaltung richtiger formuliert werden:

$$\underset{\text{Digitonin}}{C_{55}H_{90}O_{29}} + 5\,H_2O = \underset{\text{Digitogenin}}{C_{26}H_{42}O_5} + \underset{\text{Hexose}}{4\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Pentose}}{C_5H_{10}O_5}\,.$$

Nach KILIANI ist die Pentose l-Xylose (19).

Digitogenin bildet Nädelchen vom Schmelzpunkt ca. 250°, ist unlöslich in Wasser, löslich in 30 Teilen Chloroform, 35 Teilen siedendem und 100 Teilen kaltem Weingeist. Nach WINDAUS und seinen Mitarbeitern (60, 62) ist das Digitogenin ein dreiwertiger gesättigter Alkohol, dessen zwei übrige Sauerstoffatome oxydartig gebunden sind. Aus der Zahl der Wasserstoffatome ergibt sich, daß auch Digitonin vier hydrierte Ringe enthält.

Das Digitonin besitzt keine Herzwirkung und hat deswegen keine therapeutische Anwendung gefunden. Aber als Reagens ist es von Bedeutung, da WINDAUS mit seiner Hilfe eine verhältnismäßig einfache quantitative Bestimmung des physiologisch so wichtigen Cholesterins ausgearbeitet hat, indem Digitonin mit Cholesterin in alkoholischer Lösung ein in Alkohol so gut wie unlösliches Additionsprodukt bildet, das aus 1 Mol. Digitonin und 1 Mol. Cholesterin besteht:

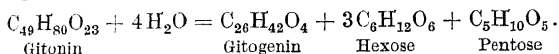
$$\underset{\text{Cholesterin}}{C_{27}H_{46}O} + \underset{\text{Digitonin}}{C_{55}H_{90}O_{29}} = \underset{\text{Cholesterid}}{C_{82}H_{136}O_{30}}\,.$$

Nutzanwendungen dieser Reaktion sind die Trennung von Tier- und Pflanzenölen, die Trennung von freiem Cholesterin und Cholesterinestern, da die Cholesterinester mit Digitonin nicht reagieren. PÉNAU und HARDY (33) geben zur Bestimmung des Ergosterins folgende Bestimmungsmethode an: 10 cm³ einer Lösung von 0,175 g in 100 cm³ absolutem Alkohol werden bei 15° mit 9 cm³ 1 proz. alkoholischer Digitoninlösung und 2 cm³ Wasser versetzt, umgerührt und 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wird der Niederschlag $^1/_4$ Stunde zentrifugiert, dekantiert, mit 4 cm³ Wasser-Alkohol-Acetongemisch nach Caminade gewaschen, im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Gitonin $C_{49}H_{80}O_{23}$. Das Gitonin bildet weiße, amorphe kugelige Massen, die bei 255° anfangen sich gelb zu färben und sich bei 272° zersetzen. Es ist schwer löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther und Aceton. Es lösen je 100 cm³

	Gitonin	Digitonin
absoluter Alkohol bei 22°	0,983 g	1,765 g
95 proz. Alkohol	0,204 g	0,447 g
85 proz. „	0,402 g	0,258 g
50 proz. „	0,778 g	0,829 g

Es ist linksdrehend, und zwar $[\alpha]_D^{20} = -50{,}69^0$ (0,1964 g in 19,268 g Pyridin, $l = 2$, $\alpha = -1{,}033$). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird Gitonin

gespalten in Gitogenin, 3 Mol. Hexosen und 1 Mol. Pentose gemäß der Gleichung

$$\underset{\text{Gitonin}}{C_{49}H_{80}O_{23}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Gitogenin}}{C_{26}H_{42}O_4} + \underset{\text{Hexose}}{3\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Pentose}}{C_5H_{10}O_5}.$$

Wahrscheinlich ist nach Kiliani die Pentose auch l-Xylose (19).

Das **Gitogenin** ist nach Windaus und Weil (60) ein zweiwertiger Alkohol, der bei der Oxydation in die zweibasische Gitogensäure übergeht. S. S. 1144 u. 1150 unter Digin.

Auch Gitonin addiert genau wie Digitonin höhere Alkohole und Äther und liefert z. B. mit Cholesterin ein Cholesterid.

Unter den Agluconen der vorhandenen Digitalissamensaponine hat Windaus (52) einen dreiwertigen Alkohol $C_{26}H_{42}O_5$, in geringer Menge zwei zweiwertige Alkohole $C_{26}H_{42}O_4$ und in Spuren einen einwertigen Alkohol $C_{26}H_{42}O_3$ nachgewiesen. Der letztere enthält eine Hydroxylgruppe weniger als Gitogenin und besitzt dieselbe Formel als das Sarsaparillsapogenin.

F. Glucoside der Digitalis lanata Ehrh.

Andere Arten der Gattung Digitalis, z. B. D. lanata Ehrh., D. ambigua Murray, D. ferruginea gigantea L., D. orientalis Lam. enthalten ebenfalls herzwirksame Glucoside, die nach neueren Forschungen die der D. purpurea L. an Wirksamkeit teilweise übertreffen. Die D. lanata Ehrh., identisch mit D. orientalis Elmig, D. nova Winterli, D. epiglottidea Brera, wird seit einigen Jahren in Österreich kultiviert und es ist beabsichtigt, diese Droge in die nächste Ausgabe des österreichischen Arzneibuches aufzunehmen. Nach Wokes (63) sind die Blätter von D. lanata $3^1/_2$—4 mal so stark wie die des internationalen Standardmusters von D. purpurea.

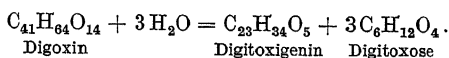
a) Digoxin.

1930 gelang es Smith (40) aus den Blättern der D. lanata Ehrh. neben geringen Mengen Gitoxin ein neues Glucosid zu isolieren, das er Digoxin nennt. Es gleicht dem Gitoxin in seiner geringen Löslichkeit in Chloroform, unterscheidet sich aber dadurch, daß es eine olivbraune, nicht rote Färbung liefert, wenn es in Essigsäure, die eine Spur Eisenchlorid enthält, gelöst und mit Schwefelsäure unterschichtet wird.

Darstellung des Digoxins nach Smith. Die aus den Blättern von D. lanata Ehrh. isolierten Gesamtglucoside werden mit Aceton oder Methyläthylketon behandelt und einige Zeit stehengelassen, bis sich eine Mischung der weniger löslichen Glucoside (Fraktion A) abtrennt. Die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt und stehengelassen. Der Niederschlag (Fraktion B) wird abgetrennt und das Filtrat mit Natriumchlorid gesättigt (Fraktion C). Jeder dieser drei Niederschläge enthält Digoxin. Die Fraktion A wird in 80proz. Alkohol gelöst und so lange unter vermindertem Druck konzentriert, bis sich feste Substanz abscheidet. Nach dem Filtrieren wird die Lösung wieder konzentriert, auf diese Weise werden noch zwei weitere Abscheidungen erhalten. Wird jede Fraktion mit Chloroform oder Äthylacetat gekocht, so wird ein schwerlöslicher Anteil gewonnen, der durch Lösen in 80proz. Alkohol und Konzentrieren wie zuvor gereinigt wird. Die Reinigung wird auf diese Weise fortgesetzt, bis die spezifische Drehung unverändert bleibt und die Kellersche Reaktion eine olivbraune Färbung ohne jede Spur von Rot liefert. Die Fraktionen B und C werden aufgearbeitet, indem sie in Alkohol gelöst und die Lösungen allmählich mit Wasser verdünnt werden. Die weniger löslichen Fraktionen werden dann nach dem für Fraktion A beschriebenen Verfahren gereinigt.

Digoxin $C_{41}H_{64}O_{14}$. Eigenschaften. Digoxin krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder aus Pyridin und Wasser in vier- oder fünfseitigen Plättchen frei von Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt schwankt je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit; wird die Substanz in einem Bade von 260° langsam erhitzt, so schmilzt sie unter Zersetzung bei ca. 265°. Sie ist fast unlöslich in Chloroform, Äthylacetat und Aceton, löst sich aber in verdünntem Alkohol, Pyridin und einer Mischung von Chloroform und Alkohol. Sie ist in 80proz. Alkohol leichter löslich als Gitoxin. In Pyridinlösung ist die spezifische Drehung $[\alpha]_{5461}^{20°} = +13{,}3°$ (C = 1,5).

Bei der Hydrolyse zerfällt das Digoxin in Digoxigenin und 3 Mol. Digitoxose gemäß der Gleichung

$$\underset{\text{Digoxin}}{C_{41}H_{64}O_{14}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{Digitoxose}}{3\,C_6H_{12}O_4}.$$

Nach TREVAN ist die Wirksamkeit nach dem TREVAN- und BOOCKschen Froschverfahren (von den Wellcome Physiological Research Labs.) 1 mg Digoxin — 0,28 mg, 1 mg Digoxigenin 0,026 mg Standard-Ouabain äquivalent.

Digoxigenin $C_{23}H_{34}O_5$ hat den Schmelzpunkt 222°; es krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit 2 Mol. Wasser. $[\alpha]_{5461}^{20°} = +25{,}8$ (c = 1,04, Methylalkohol); nach Krystallisation aus Äthylacetat $[\alpha]_{5461}^{20°} = +27°$ (c = 1,77, Methylalkohol).

Wird Digoxigenin mit verdünnten Säuren erhitzt, so verliert es leicht 1 Molekül Wasser, und da das entstehende Anhydro-Digoxigenin $C_{23}H_{32}O_4$ ein Diacetat liefert, enthält Digoxigenin vermutlich drei Hydroxylgruppen. Auf diese Weise sind also drei von den fünf Sauerstoffatomen der empirischen Formel erklärt. Die übrigen zwei Sauerstoffatome gehören einer Lactongruppe an, die durch Hydrolyse und Titration bestimmt werden kann. Digoxigenin liefert mit alkalischer Natriumnitroprussidlösung diejenige Rotfärbung, die JACOBS und HOFFMANN (16) für Δ, β, γ-ungesättigte Lactone für typisch halten. Einen unmittelbareren Beweis für die ungesättigte Natur des Digoxigenins liefert die Bildung von Dihydro-Digoxigenin bei katalytischer Reduktion. Digoxigenin ist daher ein Trioxy-Δ, β, γ-ungesättigtes Lacton. JACOBS und Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Aglykone der Digitalis- und Strophanthusreihe auf Behandlung mit Alkali ihre ungesättigte Natur infolge der Bildung eines Oxydringes verlieren. Digoxigenin ist auch typisch in dieser Beziehung. Auf Behandlung mit Alkali liefert es leicht Isodigoxigenin, das nicht mehr die Legalreaktion liefert und nicht von Palladium und Wasserstoff unter den für die Reduktion von Digoxigenin mit Erfolg angewendeten Bedingungen reduziert wird.

b) Dilanin.

PERROT, BOURCET und RAYMOND-HAMET (34) behandeln die wasserlöslichen Gesamtglucoside der D. lanata mit Benzol und Essigsäureäthylester. Den in den Lösungsmitteln unlöslichen Anteil nennen sie Dilanin. Es ist ein weißer krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 182°, der aber bei mikroskopischer Untersuchung noch nicht homogen erscheint. Vielleicht handelt es sich bei diesem Körper um nicht reines Digoxin. Der in genannten Lösungsmitteln lösliche Anteil ist noch nicht untersucht, scheint aber durch eine Mischung mit dem unlöslichen Anteil die Gesamtsubstanz wasserlöslich zu machen.

c) Lanadigin = Lanataglucosid I, Lanataglucosid II, Lanataglucosid III (Digitalinum verum), Lanataglucosid IV.

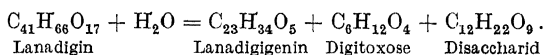
MANNICH, MOSS und MAUSS (27) isolierten aus der D. lanata EHRH. die vier genannten Glucoside.

Darstellung dieser Glucoside. Grobgepulverte Blätter von D. lanata werden mit Alkohol extrahiert, die Lösung mit Wasser verdünnt, durch Zusatz von Bleiacetat geklärt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren und Eindampfen zurückbleibende zähe, grün gefärbte Extrakt wird in

verdünntem Alkohol gelöst, durch Zusatz von viel Bleiacetat und wenig Ammoniak gereinigt und dann mit Ammoniumsulfat entbleit. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum hinterbleibt eine trübe gelbe Flüssigkeit, in der sich bei längerem Stehen ein schleimiger Bodensatz absetzt, von dem die klare Lösung abgegossen werden kann. In diesem Bodensatz ist Lanataglucosid II enthalten. Die abdekantierte Flüssigkeit wird wiederholt mit Chloroform durchgeschüttelt, wobei sich drei Schichten bilden. Die unterste Schicht enthält die in Chloroform löslichen Bestandteile, die kaum wirksame Glucoside enthält. Die oberste wäßrige Schicht wird beim Einengen trübe; beim Stehen scheiden sich gequollene Körner ab, die in der Hauptsache aus Lanataglucosid III bestehen; in den Mutterlaugen hiervon findet sich Lanataglucosid IV. Die mittlere Schicht bildet eine zähe, braune Masse, die beim Eintrocknen einen zerreiblichen Rückstand hinterläßt, aus dem nach dem Lösen in verdünntem Alkohol sich allmählich Krystalle ausscheiden, die nach mehrfachem Umkrystallen aus verdünntem Alkohol oder Aceton das Lanadigin darstellen.

Lanadigin $C_{41}H_{66}O_{17} + 4H_2O$. Das Glucosid bildet feine weiße Nadeln oder Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 245° schmelzen, in Wasser und Chloroform schwer löslich sind; 1 Teil Lanadigin löst sich bei 24stündigem Schütteln bei 20° in 50 Teilen Alkohol, 200 Teilen Aceton, 300 Teilen Chloroform, 600 Teilen Wasser, 5000 Teilen Essigester. Es gibt die Digitoxosereaktion von KELLER-KILIANI. Die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +33{,}3^0$ ($l = 2$ dm; $c = 2{,}1240$ der bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz; $\alpha = +1{,}416^0$, Lösungsmittel Alkohol).

Bei der hydrolytischen Spaltung mit alkoholischer Salzsäure entsteht Lanadigigenin $C_{23}H_{34}O_5$, welches mit dem Gitoxigenin isomer, mit dem Digoxigenin von SMITH wahrscheinlich identisch ist. Für die hydrolytische Spaltung läßt sich die folgende Gleichung aufstellen:

$$\underset{\text{Lanadigin}}{C_{41}H_{66}O_{17}} + H_2O = \underset{\text{Lanadigigenin}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{Digitoxose}}{C_6H_{12}O_4} + \underset{\text{Disaccharid}}{C_{12}H_{22}O_9}.$$

Das **Lanadigigenin** krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen mit 2 Mol. Wasser; das Genin ist in Wasser und Äther schwer löslich. Aus Essigester krystallisiert, schmilzt die wasserfreie Substanz bei 220—222°; sie gibt bei der KELLER-KILIANIschen Reaktion einen grünlichgelben Ring und bildet eine Diacetyl- und eine Dibenzoylverbindung. Von den fünf Sauerstoffatomen des Genins sind zwei in der Lactongruppe, zwei als Hydroxyl gebunden, über die Funktion des fünften Sauerstoffatoms kann nichts ausgesagt werden.

Bei der Prüfung des wasserhaltigen Lanadigins am lebenden Frosch nach der zeitlosen Methode liegt der Wirkungswert weit über 200000 F.D. Am isolierten Herzen bewirkt es prompt systolischen Stillstand. Von Bedeutung ist dabei, daß die Wirkung durch Auswaschen mit physiologischer Kochsalzlösung wieder aufgehoben werden kann, während das Digitoxin irreversiblen Herzstillstand verursacht.

Lanataglucosid II. Der bei Herstellung des Extraktes gewonnene schleimige Bodensatz ist in Alkohol und Aceton vollständig, in Äther teilweise löslich. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Methanol werden wasserhaltige Krystalle erhalten, die wasserfrei bei 243—245° schmelzen. Dieses Glucosid ist dem Lanadigin sehr ähnlich. Bei der Hydrolyse werden zwei Genine erhalten — Digitoxigenin und Lanadigigenin. Die Spaltzucker sind dieselben wie beim Lanadigin.

Lanataglucosid III (Digitalinum verum). Das Rohglucosid wird in der vierfachen Menge Methanol gelöst, die Lösung mit Tierkohle geschüttelt und

durch Zusatz des doppelten Volumens Wasser das Glucosid gefällt. Das Verfahren wird zweimal wiederholt; dann wird die getrocknete Substanz zweimal mit 6 Teilen Chloroform je 3 Stunden in der Siedehitze extrahiert, in 5 Teilen Methanol gelöst und mit Äther fraktioniert gefällt. Die rein weißen Fraktionen schmelzen nach sorgfältigem Trocknen bei 228—229°. 1 Teil ist löslich in 3,5 Teilen Methylalkohol, 25 Teilen Äthylalkohol, 100 Teilen Aceton, 650 Teilen Wasser, 700 Teilen Chloroform, 4000 Teilen Äther. Die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +14{,}2^0$ ($l = 2$ dm, $c = 1{,}1056$, $\alpha = +0{,}32$, $l = 2$ dm, $c = 0{,}628$, $\alpha = +0{,}174$, Alkohol). Konzentrierte Salzsäure löst mit goldgelber, Schwefelsäure mit blutroter, ferrisalzhaltige Schwefelsäure mit kirschroter Farbe und blauviolettem Stich. Bei der hydrolytischen Spaltung entsteht ein in langen Nadeln krystallisierendes Genin vom Schmelzpunkt 212—213°. Das Lanataglucosid III ist identisch mit Digitalinum verum KILIANI, dessen Spaltprodukt mit Digitaligenin. Die spezifische Drehung des letzteren wird von KILIANI (20) mit $[\alpha]_D^{20} = +443^0$ und 454^0 angegeben. MANNICH und seine Mitarbeiter finden nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd $[\alpha]_D^{20} = +569^0$ und $+566^0$. Siehe auch S. 1165.

Die Giftigkeit des Lanataglucosids III ist geringer als die der beiden ersten Glucoside, sie beträgt 150000 F.D.

Lanataglucosid IV. Das Filtrat vom Rohglucosid III wird im Vakuum stark eingeengt, filtriert und mit Chloroform geschüttelt; es entstehen drei Schichten, von denen die Mittelschicht nach völliger Trocknung im gleichen Volumen Wasser löslich ist. Die wäßrige Lösung wird mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung gefällt, der Niederschlag in wenig Wasser gelöst und wieder mit Chloroform geschüttelt. Die Mittelschicht wird zur Trockne gebracht, der Rückstand durch Lösen in Methanol gereinigt, wieder in der doppelten Menge Wasser gelöst und gegebenenfalls genau neutralisiert. Im Laufe von 6 Wochen scheidet sich eine mikrokrystallinische Substanz ab, die aus 70proz. Aceton, dann aus Methanol umkrystallisiert wird. Aus Methanol krystallisiert bildet das Glucosid feine Büschel von langen Nadeln, aus viel heißem Wasser sehr feine lange, haarartig biegsame Nadeln, die wasserfrei unscharf zwischen 240—250° schmelzen. Das wasserfreie Glucosid ist in 13 Teilen Alkohol, 80 Teilen Aceton, 150 Teilen Methanol, 950 Teilen Chloroform löslich. $[\alpha]_D^{20}$ des getrockneten Glucosids in Methanol im Mittel $+5{,}5^0$. Das Glucosid gibt keine für die Digitalisstoffe bekannten Farbreaktionen. Als Formeln kommen $C_{42}H_{66}O_{16}$ oder $C_{29}H_{48}O_{11}$ in Frage; bei der Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure entsteht als Zucker ausschließlich Glucose, daneben ein schön krystallisierendes optisch inaktives Genin, das wasserfrei bei 190° schmilzt, in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht, in Wasser und Äther schwer löslich ist. Auf Grund der Analysendaten können die Formeln $C_{23}H_{32}O_3$ und $C_{30}H_{42}O_4$ in Betracht kommen. Die physiologische Wirkung ist wesentlich schwächer als die der anderen Glucoside. Der Wirkungswert liegt bei etwa 50000 F.D., doch ist der typische systolische Herzstillstand vorhanden.

Bemerkenswert ist, daß die Blätter der D. lanata EHRH. Digitalinum verum enthalten, während dieses Glucosid bei der D. purpurea bisher nur aus dem Samen isoliert werden konnte. KELLER und auch CLOETTA haben stets behauptet, daß auch die Blätter von D. purpurea L. Digitalin verum enthalten.

d) Lanatalin, Lanatoxin, Lanogen, Lanataglucosid IV.

HOEKSTRA (12) unterscheidet 4 Glucoside in der D. lanata, für die er die genannten Bezeichnungen wählte. Chemisch sind diese Körper nicht genauer charakterisiert.

Das Lanatalin, nicht cumulierend, ist in Wasser und Alkohol löslich, in Chloroform unlöslich.

Lanatoxin der cumulierende Bestandteil, ist löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Alkohol, sehr unbeständig gegen Erhitzen.

Lanogen, mäßig cumulierend, ist löslich in Chloroform, schwieriger löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, bindet sich an Serumkolloide und Eiweißstoffe.

Lanataglucosid IV ist nicht näher beschrieben.

Da der Aufguß am meisten von der Lanogen-, das Macerat von der Lanatoxinfraktion enthält, entsteht ein Idealextrakt aus dem Pulver durch Macerieren mit nachfolgendem Infundieren.

Bei der Erforschung der Glucoside der D. lanata ist dieselbe Erscheinung wie bei der von D. purpurea zu beobachten, daß jeder Forscher andere Körper findet und neue Namen für diese einführt, von denen zweifellos manche identisch sind.

Literatur.

(*1*) Baljet: Pharm. Weekblad **55**, 457, 602 (1918); Schweiz. Apoth.-Ztg. **56**, 71, 84 (1918). — (*2*) Bond: Journ. Amer. Pharm. Assoc. **16**, 137 (1927). — (*3*) Bourcet u. Dugue: C. r. d. l'Acad. des sciences **186**, 395 (1928); Chem. Zentralblatt **1928 II**, 2152. — (*4*) Bourcet u. Perrot: Bull. Sciences Pharmacol. **35**, 233 (1928); Chem. Zentralblatt **1**, 2977 (1928). — (5) Burmann: Bull. Soc. Chim. France **21**, 290 (1918); Schweiz. Apoth.-Ztg. **57**, 28 (1919).

(*6*) Cloetta: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 88, 113 (1920). — (*7*) Ebenda **112**, 261 (1926).

(*8*) Fromherz u. Welsch: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **161**, 266 (1931).

(*9*) Gottlieb: Münch. med. Wchschr. **1914**, 813.

(*10*) Hanzlik; Hanzlik u. Stockton: Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **35**, 363, 393 (1929). — (*11*) Heffter u. Joachimoglu: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **86**, 307 (1920).

(*12*) Hoekstra: Mededeel Rijks. Inst, pharmaco-therap. Onderzolk 1930 d. Chem. Zentralblatt **1**, 3702 (1931).

(*13*) Jacobs u. Elderfield: Chem. Zentralblatt **2**, 3613 (1931). — (*14*) Jacobs u. Fleck: Journ. Biol. Chem. 88, 545 (1930). — (*15*) Jacobs u. Gustus: Ebenda **78**, 573; **79**, 533 (1928); 82, 403 (1929). — (*16*) Jacobs u. Hoffmann: Ebenda **67**, 333 (1926).

(*17*) Kiliani: Arch. der Pharm. **252**, 28 (1914). — (*18*) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 701 (1916); **51**, 1613 (1918). — (*19*) Ebenda **59**, 2462 (1926). — (*20*) Ebenda **53**, 244 (1920). — (*21*) Knudson u. Dresbach: Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **20**, 205 (1922). — (*22*) Krogh: Comptes rendus de la Soc. de biol. 84, 143 (1921).

(*23*) Levy u. Pichot: Bull. Sciences Pharmacol. **36**, 593 (1929). — (*24*) Ludwig: Riedel-Arch. **1925**, Nr 2. —

(*25*) Macht u. Krantz jun.: Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13**, 1115 (1924); **3**, 210 (1927). — (*26*) Mannich: Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **29**, 206 (1919). — (*27*) Mannich, Moss u. Mauss: Arch. der Pharm u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **268**, 453 (1930); Ztschr. f. angew. Ch. **43**, 890 (1930). — (*28*) Martin u. Andrus: Ber. ges. Physiol. **38**, 11/12, 896 (1927). — (*29*) Mellanoff: Amer. Journ. Pharm. **99**, 390 (1927). — (*30*) Micheel: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 347 (1930).

(*31*) Nyiri u. Dubois: Journ. Amer. Pharm. Assoc. **19**, 945 (1929).

(*32*) Ockeloen u. Timmers: Pharm. Weekblad **68**, 820 (1931).

(*33*) Pénau u. Hardy: Journ. Pharm. et Chim. **9**, 145 (1929). — (*34*) Perrot, Bourcet u. Raymond-Hamet: Bull. Sciences Pharmacol. **38**, 33, 7/16 (1931). — (*35*) Pick u. Wasicky: Wien. klin. Wchschr. **1917**, 6; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **55**, 47 (1917). — (*36*) van Pinxteren: Pharm. Weekblad **69**, 4 (1932). — (*37*) Pittenger: Journ. Amer. Pharm. Assoc. **1919**, 893.

(*38*) Rapp: Pharm. Zentralhalle **55**, 961 (1914). — (*39*) Rosenthaler: Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**, 349 (1914).

(*40*) Smith: Journ. Chem. Soc. London **1930**, 508, 2478. — (*41*) Straub: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**, 52 (1916); **81**, 261 (1917). — (*42*) Biochem. Ztschr. **75**, 132 (1916). — (*43*) Ebenda **82**, 48 (1917). — (*44*) Münch. med. Wchschr. **64**, 513 (1917).

(*45*) Tschirch u. Wolter: Schweiz. Apoth.-Ztg. **56**, 469 (1918).

(*46*) Wasicky: Apoth.-Ztg. **35**, 377 (1920); Biochem. Ztg. **113**, 1 (1921). — (*47*) Wasicky, Lasch u. Schonovski: Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **264**, 92

(1926). — (48) WIECHOWSKI: Therap. Halbmonatsschr. **1921**, 681. — (49) WINDAUS: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **135**, 253 (1928). — (50) Vortr., geh. Fédérat. internat. Pharmac. im Haag September 1927; Pharm. Mh. **1927**, 181. — (51) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1925**, 16. Januar. — (52) Ztschr. f. physiol. Ch. **150**, 205 (1925). — (53) WINDAUS u. BANDTE: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 2001 (1923). — (54) WINDAUS, BOHNE u. SCHWIEGER: Ebenda **57**, 1386 (1924). — (55) WINDAUS u. BRUNKEN: Ztschr. f. physiol. Ch. **145**, 37 (1925). — (56) WINDAUS u. FREESE: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2503 (1925). — (57) WINDAUS u. HAACK: Ebenda **62**, 475 (1929). — (58) WINDAUS u. SCHWARTE: Ebenda **58**, 1515 (1925). — (59) WINDAUS u. STEIN: Ebenda **61**, 2436 (1928). — (60) WINDAUS u. WEIL: Ztschr. f. physiol. Ch. **121**, 62 (1922). — (61) WINDAUS, WESTPHAL u. STEIN: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1847 (1928). — (62) WINDAUS u. WILLERDING: Ztschr. f. physiol. Ch. **143**, 33 (1925). — (63) WOKES: Quarterly Journ. Pharm. **2**, 292 (1929). — (64) WRATSCHKO: Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **54**, 263 (1916).

29. Glucoside mit wenig bekannter Konstitution.

Von MAX BERGMANN und MARTIN GIERTH, Dresden.

Absinthiin, $C_{30}H_{40}O$ oder $C_{15}H_{21}O_4$, ist ein Glucosid unbekannter Konstitution, das die letzten Jahrzehnte nicht mehr untersucht wurde. Es findet sich in den Blättern von Artemisia absynthium L. (Compositacee), aus denen es mit Äther und weiter mit Chloroform extrahiert wird.

Absinthiin krystallisiert in feinen weißen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 68°. Durch verdünnte Schwefelsäure wird Absinthiin in Glucose, einen nicht näher untersuchten flüchtigen Bestandteil und in einen festen, harzartigen Körper, wahrscheinlich eine aromatische Oxysäure, gespalten. Zum Nachweis des Absinthiins in Wermutweinen und anderen Getränken hat M. MALACARNE (52) eine Methode ausgearbeitet.

Adonidin (Adonidosid) findet sich in den Stengeln, Blättchen, Rhizomen und Wurzeln von Adonis vernalis und A. aestivalis, vielleicht auch in Adonis Cupaniana. Adonidin ist ein gelbes amorphes Pulver von stark bitterem Geschmack, das in Wasser, in Alkohol und in Chloroform leicht löslich, in Äther und in Benzol fast unlöslich ist. Durch verdünnte Mineralsäuren wird Adonidin in einen Körper, der FEHLINGsche Lösung reduziert, und in eine farblose, harzähnliche Masse gespalten, die schwach bitter, amorph, in Wasser unlöslich, in Äther leicht löslich ist. Adonidin wirkt herzlähmend und wird pharmakologisch als Digitalisersatzmittel verwendet. In Mischung mit Cocain vermindert es dessen Giftigkeit. Die pharmakologische Wirksamkeit des Gemisches soll etwa zehnmal so groß sein wie die des reinen Cocains (37).

Auf den Hund wirkt Adonidin in kleinen Mengen diuretisch, in größeren anuretisch, subcutan schwer toxisch. Die wäßrige Lösung des Adonidins wird durch Gerbsäure gefällt; Pikrinsäure gibt keine Fällung.

Adonin wurde von Y. TAHARA (75) aus den Wurzeln von Adonis amurensis isoliert. TAHARA gab ihm die Bruttoformel $C_{24}H_{40}O_9$. Es steht dem Adonidin in chemischer und physiologischer Hinsicht sehr nahe, nur wirkt Adonin 200 mal schwächer. Adonin ist ein amorphes Pulver von bitterem Geschmack und ist in Alkohol und Chloroform löslich. Bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure wurde neben einem amorphen Körper eine Zuckerart, wahrscheinlich Glucose, erhalten. Die wäßrige Lösung von Adonin wird durch Pikrinsäure, Goldchlorid und Gerbsäure gefällt. Mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich Adonin indigoblau.

Agoniadin wurde in der Agoniarinde, das ist die Rinde von Plumeria lancifolia (Apocynacee), entdeckt. Es dürfte mit dem *Plumierid* aus Plumeria acutifolia identisch sein. Die Formel steht noch nicht fest. Agoniadin wird unter die glucosidischen Bitterstoffe gerechnet. Es bildet kleine weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 153°, die in Wasser, Alkohol und Essigester löslich sind. Durch Alkalien und durch Kochen in Wasser wird es in Methylalkohol und die Plumieridsäure $C_{10}H_{10}O_5$ gespalten.

Asebotin, ein Glucosid aus den Blättern von Andromeda japonica Thunb. und aus Calmia latifolia, das bisher zu den Glucosiden mit wenig bekannter Konstitution gerechnet wurde, erwies sich nach neueren Untersuchungen von M. Bridel und A. Cramer (18a) als mit Phlorrhizin identisch.

Asebo-Quercitrin. Neben dem Asebotin kommt in den Blättern von Andromeda japonica Thunb. (Ericacee) noch ein Farbstoffglucosid, das Asebo-Quercitrin vor, dem Eijkman (25) die Formel $C_{43}H_{22}O_{13}$ zuwies. Asebo-Quercitrin bildet schwach hellgelbe kleine Nadeln, die in heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkalien leicht mit intensiv gelber Farbe löslich sind. Heißer verdünnter Alkohol löst ebenfalls leicht auf; diese Lösung sowohl wie die wäßrige geben mit Bleiacetat einen starken orangegelben Niederschlag und mit Eisenchlorid Blaugrünfärbung, die durch Alkalien nicht verändert wird. Ammoniakalische Silberlösung wird stark, alkalische Kupferlösung beim Kochen langsam reduziert. Die alkalische Glucosidlösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt.

Asperulosid wurde erstmalig von H. Hérissey (34) aus Waldmeister (Asperula odorata) isoliert, nachdem bereits vorher E. Bourquelot und H. Hérissey (9) mit Emulsin auf biochemischem Wege den Nachweis erbracht hatten, daß im Waldmeister ein Glucosid vorkommt, welches bei der Hydrolyse Cumarin liefern soll. Asperulosid konnte noch aus Galium aparine und aus G. verum isoliert und in einer ganzen Reihe Rubiaceen nachgewiesen werden.

Zur Darstellung aus Galium verum (35) wird das getrocknete Kraut mit etwas wasserhaltigem Essigester extrahiert, der Abdampfrückstand mit Wasser aufgenommen, im Vakuum zur Trockne gedampft und mit kochendem Essigester aufgenommen. Beim Einengen krystallisiert das Glucosid aus. Aus 400 g trockenem Pflanzenmaterial ließen sich 0,65 g Asperulosid gewinnen.

Das lufttrockene Produkt krystallisiert aus Essigester mit 1 Mol. Krystallwasser in seidenglänzenden Nadeln, die bei 105—110° 4,36% Wasser abgeben und bei 126—127° schmelzen. Asperulosid ist in Wasser ziemlich löslich, in kaltem Alkohol und in Essigester wenig löslich, in Äther unlöslich. $[\alpha]_D = -204{,}4^0$ (wasserfrei). Mol.-Gew. = 409,6. Eine Formel ist für Asperulosid bisher nicht aufgestellt worden; es ist stickstoffrei. Asperulosid wird durch verdünnte Säuren oder Emulsin in α-Glucose (43—45%) und das Aglucon Asperuligenol gespalten, das leicht zersetzlich ist und nur als dunkelbrauner Niederschlag gewonnen werden konnte. Es erinnert darin an Aucubin. Erhitzt man Asperulosid in alkoholischer Lösung unter Zusatz einer Spur Salzsäure, so färbt sich die Lösung blaugrün. Aucubin gibt unter gleichen Bedingungen eine blaue Färbung.

Der Nachweis des Asperulosids in den Pflanzen beschränkt sich meist darauf, daß bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure eine schöne grüne Färbung und schließlich ein Niederschlag auftritt.

Atractylsäure ist eine wenig untersuchte glucosidische Säure, die in Form ihres Kaliumsalzes in der Wurzel von Atractylis gummifera L. (Carlina gummi-

fera LESS.), einer Compositacee, vorkommt. Das Kaliumsalz $C_{30}H_{51}O_{18}S_2K_2$ krystallisiert in kurzen dünnen Prismen. Es schmeckt bittersüß und ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich. Nach einer anderen Angabe (80) ist Kalium-atractylat gelblich, von bitterem adstringierendem Geschmack, in Wasser mit saurer Reaktion löslich. Weiter ist es löslich in wäßrigem Alkohol, dagegen in Äther ist es unlöslich. Bei 160° spaltet sich Valeriansäure ab. Beim Behandeln mit Ätzkali bildet sich β-atractylsaures Kalium, das sich weiter in Schwefelsäure und ein Spaltglucosid, Atractylin, eine gummiartige Masse, $C_{20}H_{30}O_6$, spaltet. Atractylin ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther unlöslich.

Die freie Atractylsäure ist nicht sicher bekannt, wenn auch vereinzelte Angaben sie als amorphen Stoff beschreiben. Ihr Kaliumsalz ist für alle Wirbeltiere giftig.

Zum Nachweis des Extraktes von Atractylis gummifera im Lakritzensaft wurde folgendes Schnellverfahren, das auf dem Glucosidgehalt fußt, vorgeschlagen: 5 g Lakritzensaft werden mit 50 cm³ siedendem Wasser, das einige Tropfen Ammoniak enthält, behandelt, auf 20° abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, vom Niederschlag abdekantiert und der Niederschlag auf einem Filter mehrmals mit Wasser gewaschen. Beim Erwärmen eines kleinen Teiles des Niederschlages mit 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure tritt Geruch nach Valeriansäure auf (Reaktion von Angelico). Der Niederschlag kann auch nach P. BERTOLO (5) oxydiert und der Schwefel als Bariumsulfat nachgewiesen werden.

Aucubin (Rhinanthin), $C_{15}H_{22}O_9$ oder $C_{15}H_{24}O_9$, $1\,H_2O$, wurde im Anschluß an eine Beobachtung von G. CHAMPENOIS (21) von E. BOURQUELOT und H. HÉRISSEY (8) 1902 aus den Samen von Aucuba japonica isoliert und als ein Glucosid der Glucose erkannt. Das Aglucon Aucubigenin ist so instabil, daß es sich sofort unter Abscheidung amorpher schwarzer Niederschläge zersetzt, wenn es durch Hydrolyse des Aucubins mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin abgespalten wird. Das Aglucon konnte deshalb bisher nicht gefaßt werden.

Aucubin ist im Pflanzenreiche weit verbreitet. Außer in allen Varietäten von Aucuba japonica (Samen bis 1,7%, Blättern, Stengeln und Wurzeln) findet es sich in der Familie Plantago, in Plantago lanceolata (Blätter, Wurzeln und Samen), Plantago maior (Blättern, Wurzeln und Blüten), Plantago medea (Blättern, Wurzeln und Blüten) usw., in Garryaarten (G. elliptica DOUG., G. macrophylla BLUTH., G. Thureti). Auch das früher als Rhinanthin beschriebene Glucosid, das bereits 1868 von LUDWIG (51) entdeckt worden war, ist mit Aucubin identisch. Es wurde aufgefunden in den unreifen Samen und der Blattsubstanz von Alectorolophus hirsutis, Alectorolophus maior, Alectorolophus minor, in Melampyrum cristatum, Melampyrum nemorosum, Euphrasia odontitis, Pedicularis palustris, Antirrhinum maius, Linaria vulgaris, Tozzia Lathraea, Orobanche, in Phelipaeaarten, in den Körnern des Wachtelweizens (Melampyrum arvense L.), im Samen von Rhinanthus crista Galli L., in den Samen von Veronica hederaefolia L., Penstemon hybridus, Penstemon barbatus ROTH, Collinsia bicolor BENTH. und in den Blattsprossen von Freylinia cestoides COLLA und in Lathraea clandestina L. Wahrscheinlich kommt Aucubin noch in folgenden Pflanzen vor: Veronica Chamaedrys, V. hederaefolia L., V. persica POIR., V. teucrium L. var. rupestris HORT., V. arvensis L., V. Beccabunga L., V. anagallis L., Euphrasia officinalis L., Odontitis odontitis DUM., Pentstemon Harhoigi BENTH. und Bartsia viscosa L.

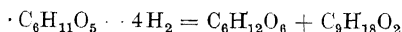
Zur Darstellung verwendet man zweckmäßig die Samen von Plantago anceolata, die käuflich zu haben sind, und verfährt nach den folgenden Angaben

von M. BERGMANN und G. MICHALIS (4): 2 kg Samen wurden bald nach der Reife möglichst fein gemahlen und sofort mit etwas kohlensaurem Calcium gemischt in 6 l siedenden 90proz. Alkohol eingetragen. Nach $^3/_4$stündigem Sieden wurde filtriert, der Rückstand noch hydraulisch ausgepreßt und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten unter Zusatz von Calciumcarbonat unter geringem Druck möglichst weit eingedampft. Der Rückstand gab mit 2 l Wasser eine sämig-dicke, fettreiche Flüssigkeit. Sie wurde mit einer starken Lösung von essigsaurem Blei so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, dann filtriert, gründlich nachgewaschen, aus dem Filtrat nebst Waschwassern das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und wiederum vom Bleisulfid filtriert. Auch jetzt mußte wieder gründlich nachgewaschen werden, weil die Bleiniederschläge leicht erhebliche Aucubinmengen adsorbieren. Nun waren die aucubinhaltigen Filtrate ganz klar, aber noch hellgelb gefärbt. Um aus ihnen das Aucubin herauszuholen, wurden sie unter Zusatz von Calciumcarbonat unter geringem Druck zum dicken Sirup verdampft, dieser mit viel feinkörnigem Sand verrieben, und dann im SOXHLET-Apparat mit reinem Essigester, dem 5 % Alkohol zugesetzt war, einige Stunden extrahiert. Im Extraktionskolben begann bei gut verlaufener Operation bald die Krystallisation des Aucubins, dessen Menge bei nicht zu alten Samen etwa 20 g (= 1 %) betrug. Das Aucubin war noch etwas braun gefärbt und wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von 85 % leicht farblos und ganz rein erhalten.

Aucubin verliert bei 115—120° das Krystallwasser, schmilzt bei 181° (korr.) und bildet in reinem Zustand schneeweiße, zu Rosetten gruppierte Nadeln oder Prismen von bittersüßem Geschmack. Aucubin zeigt bei der Mol.-Gew.-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode anstatt 348 ($C_{15}H_{24}O_9$) viel zu niedrige Werte, 240—250. Die ebullioskopische Methode ergibt ein Mol.-Gew. von 370,5. $[\alpha]_D^{21} = -171{,}4^0$ (0,0782 g krystallwasserhaltige Substanz in 3,8240 g Wasser) oder für ein anderes Präparat $[\alpha]_D^{21} = -170{,}2^0$. Für das krystallwasserfreie Glucosid war $[\alpha]_D^{21} = -179{,}1^0$ (0,0536 g Substanz in 2,5756 g Wasser). BERGMANN und MICHALIS schrieben dem Aucubin im Gegensatz zu früheren Autoren die Bruttoformel $C_{15}H_{22}O_9$, $1\,H_2O$ oder $C_{15}H_{24}O_9$, $1\,H_2O$ zu. Diese Formeln wurden dann von T. KARIYONE und K. KONDO (40) bestätigt, welche der wasserstoffreicheren den Vorzug geben.

In wäßriger Lösung verbraucht Aucubin 4 Atome Brom; davon werden 2 Atome gebunden und 2 in Bromwasserstoff verwandelt.

Wie schon M. BERGMANN und G. MICHALIS feststellten, nimmt Aucubin bei Gegenwart von Palladiummoor Wasserstoff auf. Hydriertes Aucubin hat nicht mehr die Neigung, mit Säuren oder mit Emulsin dunkle Zersetzungsprodukte zu geben. Nach BERGMANN und MICHALIS werden auf 15 Atome Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff verbraucht. T. KARIYONE und K. KONDO hydrierten mit neutraler Platin-4-chlorid-Lösung als Katalysator und stellten einen Verbrauch von 4 Mol. Wasserstoff fest:

$$\cdot C_6H_{11}O_5 \cdot \cdot 4\,H_2 = C_6H_{12}O_6 + C_9H_{18}O_2$$

Hierbei werden 2 Mol. Wasserstoff für 2 Doppelbindungen, 1 Mol. für die Reduktion eines Hydroxyls und 1 Mol. für die Abspaltung des Glucoserestes verbraucht.

Mit Äther läßt sich ein aromatisch-riechendes Öl, Tetrahydro-desoxy-aucubigenin, $C_9H_{18}O_2$, isolieren. Kp. bei 8 mm 154—160°, $D_4^{26} = 1{,}0642$, $n_D^{24,5} = 1{,}48524$, $[\alpha]_D^{26} = -4{,}5^0$. Aus der Mutterlauge wurde Glucose in Form des Osazons isoliert.

Hydriert man Aucubin mit Platin-2-oxyd in Alkohol bei $^1/_2$ Atm. Überdruck bei 50°, so werden 3 Mol. Wasserstoff absorbiert und keine Glucose abgespalten. Es liegt wahrscheinlich Hydroaucubin vor. Der erhaltene Sirup reduziert FEHLINGsche Lösung erst nach Er-

wärmen mit verdünnter Mineralsäure und liefert bei der Hydrolyse keinen schwarzen Niederschlag.

Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin liefert Aucubin eine *Hexacetylverbindung*, die bei 128° (korr.) schmilzt. Sie ist sehr leicht löslich in Essigäther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, besonders in Methylalkohol, sehr schwer in Petroläther und in Wasser. $[\alpha]_D^{18} = -154,9^0$ (in Tetrachloräthan). Acetylaucubin gibt in Eisessig gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet sofort einen braunen Ring, der unten gelblich, oben grünlich ausläuft. Beim Kochen mit wäßrigen Säuren gibt Acetylaucubin eine tiefviolette Färbung.

Brom-hexacetylaucubin. In methylalkoholischer Lösung nimmt das Hexacetylaucubin sehr schnell Brom in komplexer Reaktion auf; auf 1 Atom festgehaltenes Brom wird 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten. Dabei entstehen zwei isomere Bromide: Bromid A vom F. = 181°, $[\alpha]_D = -64^0$ (in Tetrachloräthan) und Bromid B, F. = 127°, $[\alpha]_D = -123^0$ (in Tetrachloräthan). Diesen Verbindungen kommt die Bruttoformel $C_{15}H_{15}O_9Br(COCH_3)_6$ bzw. $C_{15}H_{17}O_9Br(COCH_3)_6$ zu. Bromiert man Hexacetylaucubin jedoch in wasserfreier Chloroformlösung, so erhält man ein leicht zersetzliches, in Nadeln krystallisierendes Dibromid, das sich bei 111° mit tiefgrüner Färbung zersetzt.

Reaktionen. Aucubin gibt mit Eisen-3-chlorid weder in wäßriger noch in alkoholischer Lösung eine Färbung. Ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugt farblose voluminöse Niederschläge. Bromwasser wird augenblicklich entfärbt. Eine wäßrige Aucubinlösung gibt beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure einen braunen Ring. Versetzt man die nicht zu konzentrierte Aucubinlösung erst mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, kocht dann den Überschuß des Halogens weg und unterschichtet in der Kälte mit Schwefelsäure, so erhält man einen braunroten Ring, der nach oben carminrot ausläuft.

Für den Nachweis von Aucubin (Rhinanthin) in Mehl und Brot hat C. Hartwich (30) folgendes Verfahren angegeben: Man zieht das Mehl heiß mit Alkohol aus und erhitzt den Auszug nochmals nach Zugabe von Salzsäure. War Rhinanthin (Aucubin) vorhanden, so ist die Flüssigkeit beim Erkalten grün gefärbt. Brot kocht man direkt mit salzsäurehaltigem Alkohol unter gleichzeitiger Kontrollprobe mit normalem Brot. Man kann auch 1—2 g Mehl mit einer Mischung von 95 Teilen 70proz. Alkohol und 5 Teilen Salzsäure schütteln. Erwärmt man das Filtrat auf dem Wasserbad, so tritt eine blaue oder blaugrüne Färbung auf, die mit verdünnter Kalilauge in Orangerot oder Rotbraun übergeht.

Aurantiamarin ist der glucosidische Bitterstoff aus den Pomeranzenschalen (Citrus aurantium Risso), der nach Tanret dem Hesperidin nahesteht. Aurantiamarin, dem die Formel $C_{22}H_{31}O_{15}$ zukommen soll, ist amorph, bitterschmeckend, in Wasser und Alkohol löslich, in Äther und Chloroform unlöslich. Es ist nicht eingehender untersucht.

Bailloniosid wurde von H. Hérissey (33) mittels der biochemischen Methode als ein mit Emulsin spaltbares Glucosid in den blätterreichen Zweigen von Baillonia spicata H. Bn. aufgefunden, konnte aber nicht als solches, sondern nur in Form von Spaltprodukten charakterisiert werden.

Die Zweige wurden mit siedendem Alkohol extrahiert, der verdampfte Extrakt mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung mit Essigester ausgeschüttelt, die Esterlösung eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst und mit Emulsin versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit und enthielt dann d-Glucose und einen braunen zähen Niederschlag, aus dem sich das Spaltprodukt Baillonigenol isolieren ließ. Baillonigenol krystallisiert in langen prismatischen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 185—186°, die wasserfrei, geruch- und geschmacklos sind. Es ist löslich in 95proz. Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser und in Äther. Aus Eisessig, in dem es ebenfalls löslich ist, kann es auf Zugabe von Wasser ausgefällt werden. In 90proz. Alkohol zeigt

Baillonigenol $[\alpha] = -36{,}37^0$. Auf Zugabe von Natronlauge schlägt die Drehung nach rechts um. C = 63,27, H = 5,83. Baillonigenol ist in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Beim Ansäuern wird aber nicht mehr Baillonigenol frei, sondern ein Körper von Säurenatur, der gegen 131° schmilzt. Demnach dürfte Baillonigenol ein Lacton sein.

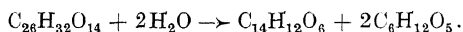
Baptin. Neben dem Baptisin findet sich in Baptisia tinctoria noch in sehr geringer Menge ein weiteres Glucosid, das Baptin. Baptin wird aus der alkoholischen Baptisin-Mutterlauge gewonnen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 188—189° und reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich eine harzartige Substanz ab. In Lösung bleibt ein Körper, der FEHLINGsche Lösung reduziert.

Baptisin, $C_{26}H_{32}O_{14}$, $9\,H_2O$, findet sich neben einem anderen Glucosid, dem Baptin, im Parenchym der Wurzeln von Baptisia tinctoria R. BR., einer Leguminose.

Zur Darstellung werden die Wurzeln mit heißem 60proz. Alkohol oder besser mit Pyridin extrahiert.

Baptisin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen geschmacklosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 244°. Es ist leicht löslich in warmem Anilin, Pyridin, Amylalkohol, langsam löslich in Chloralhydratlösung und in Eisessig, wenig löslich in Wasser, verdünntem Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Benzol, Petroläther und Terpentinöl. Es löst sich ferner in Kalilauge und besonders leicht in alkoholischer Natronlauge mit ganz schwach gelblicher Farbe. In Eisessig zeigt Baptisin die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -61{,}7^0$. FEHLINGsche Lösung wird bei kurzem Kochen nicht reduziert. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht Baptigenetin und Ameisensäure.

Bei einstündigem Kochen mit 16proz. Schwefelsäure wird Baptisin in Baptigenin, das sich abscheidet, und Rhamnose gespalten:

$$C_{26}H_{32}O_{14} + 2H_2O \rightarrow C_{14}H_{12}O_6 + 2C_6H_{12}O_5.$$

Reaktionen. Mit Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure entsteht eine grüne Farbe, die in Hellgelb und später in Rotbraun übergeht. Vanadinschwefelsäure färbt rot, nach einigen Minuten violett, nach 15 Minuten braunblau. Die Reaktionen mit Schwefelsäure und Jodsäure wird folgendermaßen beschrieben. Zuerst wird die Farbe violett, nach 5 Minuten bleigrau, dann an den Kanten blau, in der Mitte grün, schließlich gelb mit violetten Rändern. Thymolschwefelsäure färbt rosenrot, α-Naphtholschwefelsäure rotviolett. Beim Bromieren von Baptisin erhält man anscheinend Gemische von Di- und Tribrom-baptigenin, beim Nitrieren Styphninsäure.

Mikrochemisch wird das Baptisin in der Wurzel von Baptisia tinctoria durch Farbreaktionen an Schnitten, durch Abscheidung von Baptisinkrystallen am Deckglasrande und durch Mikrosublimation nachgewiesen. Als Farbreaktionen an Schnitten kommen folgende in Betracht: In Vanadinschwefelsäure tritt zuerst am Rande der Schnitte eine violette Färbung auf, die in kurzer Zeit vorübergehend schwach blau wird. Cerschwefelsäure färbt rotviolett, ebenso Wolframschwefelsäure. Zur Abscheidung von Baptisinkrystallen aus Schnitten eignen sich verdünnter Alkohol und Eisessig. Aus letzterem erhält man hellgelbe, bis 50 μ große Sphärite, aus ersteren Drusen mit kleinem zentralen Hohlraum, die im polarisierten Licht lebhaft in allen Farben aufleuchten und in Wasser unlöslich sind.

Baptisin sublimiert zum größten Teil unzersetzt. Man erhitzt 3—5 mg scharf getrocknetes Wurzelpulver und fängt die Dämpfe auf, sobald sich das Pulver zu bräunen beginnt.

Die ersten Sublimate zeigen nur farblose oder schwach gelbliche, kräftig polarisierende Nadeln (Drusen) von Baptisin, die folgenden Sublimate weiße, in allen Farben polarisierende Prismen oder prismatische Zerrformen von Baptigenin. Die letzten Sublimate, ebenfalls aus Baptigenin bestehend, sind zu außerordentlich großen, nicht selten gebräunten Gebilden zusammengewachsen. Bringt man auf ein Sublimat 1 Tropfen Schwefelsäure und zu der gelben Lösung einige Splitterchen Wolframsäure, so entsteht an jedem Splitterchen eine kräftige Violettfärbung. Bringt man auf das Sublimat unter einem Deckglas etwas Jodsäurelösung, saugt nach einigen Minuten trocken, wäscht mit Wasser nach und bringt jetzt erst Schwefelsäure hinzu, so werden die Krystalle rötlich, allmählich dunkelviolett bis schwarz und lösen sich, während die Schwefelsäure an den Rändern blaugrau wird.

Das Spaltprodukt *Baptigenin* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, undeutlichen, weißen Nadeln, die sich bei 250° stark bräunen, ohne zu schmelzen. Baptigenin ist schwer löslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton und Natronlauge, unlöslich in Ammoniak. Es gibt im wesentlichen die gleichen Farbreaktionen wie Baptisin. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Baptigenetin und Ameisensäure.

Baptigenetin entsteht durch Erhitzen von Baptisin, Baptigenin oder Pseudobaptigenin mit verdünnter Natronlauge und bildet farblose silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 148°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Essigester und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Baptigenetin wird mit Schwefelsäure anfangs olivgrün, dann violett, mit Eisen-3-chlorid intensiv rot.

Boldoglucosid (Boldoglucin) findet sich neben dem Alkaloid Boldin in den Blättern von Peumus boldus BAILL., einer Monimiacee. Zur Darstellung kocht man die Blätter mit Alkohol aus, destilliert den Alkohol ab und löst den Rückstand in Wasser, das mit wenig Salzsäure versetzt ist. Man schüttelt dann die Lösung mit Äther oder Chloroform aus und verdampft das organische Lösungsmittel. Boldoglucosid bildet eine hellbernsteingelbe sirupöse Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{30}H_{52}O_8$, die in Alkohol, Äther und Chloroform löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, aber nicht ohne Zersetzung destillierbar ist. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entsteht angeblich Methylchlorid, Zucker und eine sirupartige Verbindung $C_{19}H_{28}O_3$. Das Glucosid wurde gelegentlich auch als Boldin bezeichnet, wie das begleitende Alkaloid.

Bryonidin ist eines der Glucoside der Wurzel von Bryonia alba L., einer Cucurbitacee (s. auch Bryonin). Es ist ein rötlichgelbes amorphes Pulver von bitterem Geschmack und honigartigem Geruch. Eine Formel wurde bisher nicht aufgestellt. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Amylalkohol. Bryonidin wirkt auf das Zentralnervensystem lähmend und gefäßerweiternd.

Bryonin kommt neben Bryonidin (s. oben) in der Wurzel von Bryonia alba L. sowie in der von Bryonia dioica vor und ist ein glucosidischer Bitterstoff, dem unter anderen Formeln auch die Zusammensetzung $C_{34}H_{50}O_9$ zugeschrieben wurde. Zur Darstellung (73) wird der verdampfte Äther-Alkoholauszug des Wurzelmaterials mit Petroläther entfettet und in kleinen Portionen mit kaltem Wasser zerrieben. Die wäßrigen Lösungen werden eingedickt, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und in dünnem Strahl durch eine hohe Schicht Äther gegossen. Das Glucosid setzt sich in Sirupform ab. Der Äther wird abdekantiert und der Sirup im Wasserstoffstrom getrocknet. Nach einem anderen Darstellungsverfahren von MASSON (54) wird frische gereinigte Bryoniawurzel gepulvert und mit kaltem Wasser, das 3% Salzsäure enthält, extrahiert. Der saure wäßrige Extrakt wird mit Tannin ausgefällt, der Niederschlag mit 3‰

Salzsäure enthaltendem Wasser zerrieben, das Wasser abdestilliert und der Trockenrückstand pulverisiert und mit 90proz. Alkohol erschöpfend extrahiert. Der filtrierte alkoholische Auszug wird mit Zinkoxyd zersetzt und vom Zinktannat abfiltriert. Das verdünnte Filtrat liefert unreines Bryonin, das mit 0,5proz. Salzsäure aufgenommen und dialysiert wird. Danach wird filtriert, zur Trockne eingedampft, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und das Bryonin daraus mit absolutem Äther gefällt.

Bryonin besteht (nach Silber) aus kleinen hellgelben glänzenden Blättchen oder bildet (nach Masson) ein weißes amorphes Pulver und schmeckt stark bitter. Bei der Schmelzpunktbestimmung bleibt es bis 190—195° unverändert und erweicht bei 208° ohne eigentlichen Schmelzpunkt. In 5proz. alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = +41,25°$. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Äther und Chloroform unlöslich. Bryonin wird durch Tannin und durch ammoniakalisches Bleiacetat aus seinen Lösungen gefällt, nicht aber durch Bleiessig.

Spaltung. Heiße verdünnte Säuren spalten das Glucosid in Glucose, Bryogenin, einen aldehydartigen flüchtigen Körper, und anscheinend geringe Mengen Ameisensäure, Buttersäure und Essigsäure. Dem Spaltungsprodukt *Bryogenin* kommt nach Masson die Formel $C_{14}H_{20}O_4$, nach Silber die Formel $C_{39}H_{59}O_{10}$ zu. Es ist harzig, in Alkohol und in verdünnten Alkalien leicht löslich, erweicht bei 130°, schmilzt bei 210° und färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure rot.

Bryonol. Ein weiteres Naturprodukt aus der Wurzel von Bryonia dioica L., das Bryonol, wurde früher für einen zweiwertigen Alkohol $C_{22}H_{34}O_2(OH)_2$ gehalten, ist aber wahrscheinlich ein in die Gruppe der Phytosteroline gehörendes Glucosid. Bryonol bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 210—212° unter Zersetzung und ist in Essigester löslich.

Calmatambin wurde 1907 von F. L. Pyman (65) aus der Rinde des Calmatambabaumes (Sierra Leone) (wahrscheinlich identisch mit Canthium glabrifolium) in einer Ausbeute von 1,1 % isoliert.

Zur Darstellung extrahiert man die gepulverte Rinde mit dem zehnfachen Gewicht Essigester, dampft zum Sirup ein, löst in wenig heißem Wasser und gießt diese wäßrige Lösung in viel kaltes Wasser. Man filtriert vom abgeschiedenen Harz ab, versetzt das Filtrat mit basischem Bleiacetat und dann mit Schwefelwasserstoff und dampft zu einem dünnen Sirup ein. Nach dem Trocknen im Vakuum extrahiert man mit trocknem Essigester und fügt auf je 300 cm^3 der heißen Lösung 1 cm^3 Wasser hinzu, worauf sich beim Abkühlen das Glucosid in farblosen Nadeln abscheidet.

Das auf diese Weise gewonnene Glucosid schmilzt lufttrocken bei 100°. Bei 95° im Vakuum getrocknet, gibt Calmatambin 2 Moleküle Wasser ab und schmilzt dann bei 144—145°. Es hat die Bruttozusammensetzung $C_{19}H_{28}O_{13}$, $2H_2O$. Das Molekulargewicht wurde zu 487 gefunden, während 500 berechnet ist. Calmatambin ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in Essigester, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D = -130,4°$ (0,4295 g Substanz in 8,2 cm^3 wäßriger Lösung). Fehlingsche Lösung wird von Calmatambin nicht reduziert.

Spaltung. Verdünnte Säuren spalten beim Erhitzen Glucose ab. Ebenso wirkt Emulsin spaltend, nicht aber Hefe. Emulsin hydrolysiert zu Glucose und Calmatambetin, $C_{13}H_{18}O_8$, $^1/_2H_2O$, das mit Äther extrahiert und aus Essigester umkrystallisiert wird. F. = 148—149°. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser oder Äther, leicht löslich in Alkohol, Essigester, unlöslich in den übrigen Lösungs-

mitteln. Calmatambetin ist inaktiv, löst sich in wäßriger Natronlauge und färbt sich in dieser Lösung gelb. Auch beim Kochen mit Eisenchlorid tritt Gelbfärbung der Lösung ein. Es reduziert FEHLINGsche Lösung, enthält eine Methoxylgruppe und wird durch Essigsäureanhydrid verharzt. Leitet man durch eine Lösung von 2,5 g in 50 cm³ 1proz. Salzsäure Wasserdampf, so erhält man ein gelbes Destillat, in dem scharlachfarbene Krystalle von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$ und dem Schmelzpunkt 91° suspendiert sind. Die entstandene Verbindung bildet aus Äther Nadeln, riecht aromatisch, ist sehr wenig mit Wasserdampf flüchtig, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Säuren und kalten Alkalien. In siedender wäßriger Natronlauge löst er sich mit brauner Farbe. Er reduziert FEHLINGsche Lösung.

Reaktionen des Calmatambins. Calmatambin löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit schwachgrüner durch Wasser rot werdender Farbe. Mit Eisenchlorid oder Salpetersäure reagiert Calmatambin nicht.

Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht Octacetylcalmatambin, $C_{19}H_{20}O_{13}(CH_3CO)_8$. Weiße Nadeln aus Alkohol. F. = 179—180°, leicht löslich in heißem Alkohol oder Chloroform, unlöslich in Wasser; $[\alpha]_D = -107{,}1°$ (0,4201 g in 100 cm³ Chloroformlösung).

Calycanthin wurde aus der Rinde des Gewürzstrauches Calycanthus floridus L. gewonnen und soll die Summenformel $C_{25}H_{28}O_{11}$ haben. Es bildet farblose Krystalle und ist in Alkohol und Wasser löslich. Die wäßrige Lösung fluoresciert stark blau.

Campanulin. Aus dem Milchsaft der Nesselglockenblume (Campanula Trachelium L.) isolierte J. ZELLNER (86) ein Glucosid unbekannter Natur, das Campanulin bezeichnet wurde. Der aus vielen hundert Pflanzen gesammelte Milchsaft wurde getrocknet und ergab nach der alkoholischen Extraktion eine graugelbliche körnige Masse, die in siedendem Wasser fast vollständig löslich ist. Beim Erkalten krystallisiert das Campanulin in reichlicher Menge in feinen Nadeln, die den Hauptbestandteil des Milchsaftes bilden.

Campanulin läßt sich durch öfteres Umfällen aus siedendem Wasser leicht reinigen, doch ist es etwas luftempfindlich, so daß grünliche Verfärbung eintreten kann. Reines Campanulin krystallisiert in feinen, sich papierartig verfilzenden Nädelchen, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in siedendem Alkohol leicht, in heißem Essigester schwer und in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Die Elementaranalyse ergab C = 47,30, 47,03 %, H = 5,86, 5,69 %. Die Zahlen entsprechen der Formel $(C_4H_6O_3)_n$. Das Molekulargewicht konnte bisher nicht bestimmt werden.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad wird Campanulin gespalten. Als Zuckerkomponente enthält es Glucose, die als Phenylosazon identifiziert werden konnte. Das Aglykon ist phenolartiger Natur, konnte aber nicht näher charakterisiert werden.

Reaktionen. Campanulin gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und LIEBERMANNS Reagens keine Farbenreaktionen; Kalilauge und Ammoniak lösen unter Gelbfärbung, Eisenchlorid gibt eine schwache olivgrüne Farbreaktion. FEHLINGsche Lösung wird nicht, ammoniakalische Silberlösung nur langsam (besonders beim Erwärmen) reduziert. Bleizucker fällt nicht. Die α-Naphtholprobe nach MOLISCH ergibt eine intensive Violettfärbung.

Campanulin gibt ein Acetylderivat, das in kurzen, rechtwinklig begrenzten Prismen krystallisiert, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen. Das Acetyl-campanulin ist in Alkohol, Essigester und Benzol leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Acetyl-campanulin enthält 53,33, 53,24 % C, 5,65, 5,36 % H. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach RAST wurde ein Molekulargewicht von 564 festgestellt. Diese Werte würden sich der Formel $C_{24}H_{28}O_{14}$ gut anschließen; diese Formel läßt sich mit jener der Muttersubstanz auf einfache Weise

in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß zugleich mit der Acetylierung eine Wasserabspaltung eingetreten ist etwa so, daß dem Campanulin die Formel $(C_4H_6O_3)_3 = C_{12}H_{18}O_9$, dem Hexacetylprodukt die Formel $C_{12}H_{12}O_9(C_2H_3O)_6 - H_2O = C_{24}H_{28}O_{14}$ zukäme.

Capsularin wurde 1922 von H. SAHA und K. N. CHOUDHURY (70) aus Jueteblättern (Corchorus capsularis) isoliert. Es ist nicht identisch mit Corcherin, das aus dem Samen der gleichen Pflanze gewonnen worden ist. Zur Darstellung des Capsularins werden reife getrocknete Blätter mit siedendem Wasser extrahiert, der Auszug mit Bleiacetat geklärt, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und nach Zugabe von wenig Ammoniak auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus dieser dunkelgefärbten Flüssigkeit wird das Glucosid mit Tannin gefällt, mit Baryt das Tannat zerlegt, das Barium mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat konzentriert. Beim Aufbewahren krystallisieren schöne, scharfnadelige Krystalle aus. Einfacher kommt man zum Ziele, wenn man das Filtrat nach der Entbleiung konzentriert und an der Luft stehen läßt; nach einigen Tagen krystallisiert das Glucosid aus. Die Ausbeute beträgt 0,6 % vom Trockengewicht der Blätter.

Capsularin bildet aus wäßriger Lösung eine weiße krystalline Substanz vom Schmelzpunkt 175—176°, schmeckt sehr bitter, aber lange nicht so bitter wie Chininsulfat. In Wasser ist Capsularin wenig löslich, in Äther unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aceton. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. $[\alpha]_D = -23{,}6^0$ in alkoholischer Lösung. Bei 110—112° gibt es 4,5 % Wasser ab. Derart getrocknete Substanz ergab C = 61,72 %, H = 8,68 %. Das spricht für die Formel $C_{22}H_{36}O_8$.

Durch Acetylierung gelangt man zum Pentacetylderivat $C_{22}H_{31}O_8(CH_3CO)_5$, das nach Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 194° aufweist.

Spaltung. Capsularin wurde mit 2proz. Schwefelsäure 4 Stunden lang rückfließend gekocht, vom weißen Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Bariumcarbonat behandelt, filtriert, und das Filtrat auf ein kleines Volumen konzentriert. Der abgespaltene Zucker wurde in Form von d-Glucosazon identifiziert. Andererseits wird aber behauptet, daß die abgespaltene Glucose optisch inaktiv gewesen, aber durch Hefe linksdrehend geworden sei. Die Entdecker vermuten, daß der Zucker aus gleichen Teilen d- und l-Glucose besteht, ein Befund, der wegen seiner grundsätzlichen Bedeutung sehr der Nachprüfung bedürftig erscheint.

Das Aglykon Capsularigenin krystallisiert aus 33proz. Essigsäure in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 185°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. In Alkalien ist es unlöslich. Die Elementarzusammensetzung ist C = 71,9 %, H = 10,19 %. Die Formel $C_{16}H_{26}O_3$ verlangt C = 72,18 %, H = 9,77 %. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in kochendem Alkohol wurde das Molekulargewicht zu 269 gefunden; die Formel fordert 266. Alkalische Permanganatlösung wird reduziert, Brom in Tetrachlorkohlenstoff entfärbt.

Capsularigenin gibt mit Schwefelsäure rote Färbung und grüne Fluorescenz. Mit Essigsäureanhydrid, Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure gibt das Aglucon Violettfärbung, die nach Grün umschlägt. Diese Reaktion ist nach POWER (61) charakteristisch für Alkohole der Zusammensetzung $C_nH_{2n-6}O_4$, wie sie von POWER aus dem Pflanzenreich isoliert wurden. Bemerkenswert scheint aber auch die Ähnlichkeit des Ablaufs mit den bekannten Cholesterinreaktionen von HAGER-SALKOWSKY und von LIEBERMANN-BUCHARD.

Versuche, vom Aglucon ein Acetyl- und ein Benzoylderivat zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

Reaktionen. Capsularin gibt mit Schwefelsäure eine schöne rote Färbung mit grüner Fluorescenz.

Carposid wurde von J. J. L. VAN RIJN (68) aus den Blättern des Melonenbaumes, Carica papaya L., isoliert. Der wäßrige Auszug wird mit Bleiessig

ausgefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wäßrige Lösung, die nach Zersetzung des Bleiniederschlags bleibt, wird zur Extraktdicke eingedampft und in Alkohol gelöst. Durch Zusatz von Äther wird das Glucosid ausgefällt. Es bildet feine weiße hygroskopische Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung reduziert erst nach dem Kochen FEHLINGsche Lösung. Eine Formel wurde nicht aufgestellt.

Castelin wurde erstmalig von L. P. BOSMAN (6) aus Castela Nicholsoni (Simarubaceae) (Bitterer Busch) isoliert. In dieser Pflanze wurde neben dem Castelin noch ein Bitterstoff, das Castelamarin, gefunden.

Zur Darstellung wird das Pflanzenmaterial mit Wasser oder mit Alkohol perkoliert. Bei der Konzentrierung scheidet sich zuerst der Bitterstoff Castelamarin, bei weiterer Konzentrierung das Glucosid Castelin aus. Das Rohprodukt wird mehreremal aus Wasser umkrystallisiert.

Castelin krystallisiert in langen weißen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser. Wasserfreie Substanz hat den Schmelzpunkt 205°. Bei Zimmertemperatur löst es sich in 85 Teilen Wasser, bei 100° in 25 Teilen. Noch löslicher ist es in Alkohol. Die wasserfreie Form ist sehr hygroskopisch. Wasserfreie Substanz zeigt die Elementarzusammensetzung C = 54,7 %, H = 6,75 %. Die Formel $C_{15}H_{22}O_8$ verlangt C = 54,6 %, H = 6,7 %. Krystallwasserhaltiges Castelin verliert bei 120° 14,4 % an Gewicht, während für die Formel $C_{15}H_{22}O_8, 3H_2O$ 14,1 % Verlust berechnet wären. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Methylalkohol wurde nach der ebullioskopischen Methode für das wasserfreie Glucosid 342 gefunden (Theorie 330).

Castelin ist in wäßriger Lösung *rechtsdrehend* und bildet damit unter den Glucosiden einen Ausnahmefall: $[\alpha]_D = +62,9°$.

Spaltung. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird Castelin leicht gespalten. Am besten erhitzt man 2 g Castelin $2^1/_2$ Stunden mit 40 cm^3 einer 20proz. Salzsäure unter Rückfluß. Das Aglucon Castelagenin scheidet sich in langen farblosen Prismen ab. Die Ausbeute beträgt 0,41 g.

Castelagenin ist in kochendem Eisessig leicht löslich und kann daraus umkrystallisiert werden. Auch in warmem Methylalkohol oder Alkohol ist es leicht löslich, in Chloroform, Äther und Aceton unlöslich. F. = 240—241°. C = 64,45 %, H = 6,85 %. Die Formel $C_9H_{12}O_3$ verlangt: C = 64,3 %, H = 7,1 %. Castelagenin ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +59°$. Die Molekulargewichtsbestimmung in kochendem Alkohol ergab 191, während 168 berechnet wäre. Bestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode in Phenol führten zu viel niedrigeren Werten, 90 im Durchschnitt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Castelagenin keine Farbreaktion. Für eine Lacton-Natur des Aglucons spricht sein Verhalten gegen Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat. Oxydiert man Castelagenin bei 150° mit 30proz. Salpetersäure, so erhält man eine sehr kleine Menge einer krystallisierten Säure vom Schmelzpunkt 128—129°, die in Äther mäßig löslich ist, die Fluoresceinreaktion gibt und eine zweibasische Säure zu sein scheint. Die Oxydation mit Säure oder alkalischem Permanganat führt zu einem ähnlichen Produkt. Infolge der geringen Mengen war eine Untersuchung nicht möglich. BOSMAN vermutet eine substituierte Bernsteinsäure.

Castelagenin wurde bromiert, methyliert und mit Ätzkali geschmolzen; über die erhaltenen Produkte konnte nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Die Zuckerkomponente des Castelins ist Glucose, die in Form des Glucosazons aus der Mutterlauge der Spaltung isoliert werden konnte.

Reaktionen des Castelins. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Castelin eine tiefviolette Färbung. In kalter konzentrierter Salzsäure ist Castelin leicht löslich.

Cephalanthin ist ein glucosidischer Bitterstoff aus der Rinde von Cephalanthus occidentalis L., einer Rubiacee. In dieser Pflanze kommen außerdem noch das krystallisierte Glucosid Cephalin, Cephalanthus-saponin und die Cephalanthusgerbsäure, die wahrscheinlich auch glucosidischen Charakter hat, vor.

Zur Darstellung wird die grob gepulverte Rinde zuerst mit reinem Wasser, dann zweimal mit Wasser unter Zusatz von überschüssigem Kalk ausgekocht. Der erste, rein wäßrige Extrakt wird mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Ammoniaklösung auf dem Wasserdampfbad digeriert, die neben dem Cephalanthin in Lösung gegangenen Farb- und Gerbstoffe mit Barytwasser ausgefällt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das Glucosid setzt sich dabei als weißgrauer Niederschlag ab und wird durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet und nach der unten angegebenen Methode gereinigt.

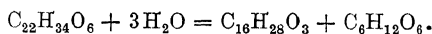
Die unter Zusatz von Kalk gewonnenen Auszüge werden konzentriert, das überschüssige Calciumhydroxyd mit Kohlensäure niedergeschlagen, wobei gleichzeitig gelöste Farbstoffe mitgerissen werden. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit vom Niederschlag dekantiert und der Niederschlag mit Wasser gewaschen.

Die Niederschläge der beiden Auszüge werden getrocknet, mehrmals mit Alkohol extrahiert, die alkoholischen Extrakte konzentriert und mit dem 4- bis 5-fachen Volumen Äther versetzt. Nach dem Filtrieren wird der Äther verdunstet und die konzentrierte alkoholische Lösung auf überschüssiges destilliertes Wasser gegossen. Die Cephalanthinlösung vermischt sich bald mit dem Wasser und es scheiden sich schneeweiße Flocken von Cephalanthin aus. Die Alkohol-Äther-Behandlung wird wiederholt.

Cephalanthin bildet ein lockeres, amorphes, schneeweißes Pulver von äußerst bitterem Geschmack. 2 Tropfen einer wäßrigen Lösung 1 : 15000 schmecken noch deutlich bitter. Der Schmelzpunkt liegt bei 181,1° (korr.). In 3proz. alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = +20,25^0$. Bei 18—20° löst sich 1 Teil Cephalanthin in 2540 Teilen Wasser, 86,5 Teilen Äther, 59,8 Teilen Essigester, in 572 Teilen Chloroform und in 3,6 Teilen Amylalkohol. In Alkohol und Alkalien ist es leicht löslich, in Benzol und Petroläther unlöslich. Aus alkalischen Lösungen wird es durch Säuren in Flocken gefällt. Als Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode 331 gefunden, während die aufgestellte Formel $C_{22}H_{34}O_6$ 394 verlangt. Bei der Elementaranalyse wurden 67,19% C und 8,71% H gefunden, während obige Formel 67,01% C und 8,62% H erfordert.

Cephalanthin verhält sich wie eine schwache Säure, die Kohlensäure aus den Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden austreiben kann.

Spaltung. In 50proz. Alkohol gelöstes Cephalanthin wird durch Erhitzen mit Säuren, am besten Schwefelsäure, in Glucose oder Galaktose und Cephalanthein gespalten:

$$C_{22}H_{34}O_6 + 3\,H_2O = C_{16}H_{28}O_3 + C_6H_{12}O_6.$$

Vollkommene Spaltung erfolgt, wenn Cephalanthin mit 3proz. alkoholischer Schwefelsäure 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt wird.

Cephalanthein wird durch Lösen in Sodalösung und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Es bildet ein weißes krystallinisches Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Würfeln besteht, fast geschmacklos ist und bei niederer Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Cephalanthein ist in Äther, Essigester und besonders in Alkohol viel schwerer löslich als Cephalanthin. In

Benzol und Chloroform ist Cephalanthein fast unlöslich, in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich.

Physiologisch wirkt Cephalanthin, Hunden, Katzen, Fröschen usw. subcutan injiziert, giftig. Die Vergiftungserscheinungen äußern sich in Blutzersetzungen, enorm vermehrter Gallenbildung, Krämpfen, Erbrechen und Lähmungen.

Reaktionen. Konzentrierte Schwefelsäure löst Cephalanthin; die Lösung ist anfangs orange, nach 2 Stunden himbeerrot. Die Farbe geht auf Zusatz von Kaliumbichromat in Gelb, schließlich in Grün über. Beim Erwärmen wird die Lösung dunkelrot. Konzentrierte Salpetersäure löst mit gelblicher, beim Erwärmen rötlichgelber Farbe auf. Beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure färbt sich Cephalanthin schön violett. Vanadinschwefelsäure färbt rosa. Durch gelindes Erwärmen von Cephalanthin in einer Lösung von α-Naphthol in Schwefelsäure tritt dunkelrote, dann violette Färbung auf, auf Zusatz von Wasser scheidet die Flüssigkeit einen blauvioletten Niederschlag aus, der in Natronlauge mit goldgelber Farbe löslich ist. Eine Lösung von Thymol in Schwefelsäure färbt sich mit Cephalanthin beim Erwärmen rotviolett und gibt auf Zusatz von Wasser einen rotvioletten Niederschlag, der sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst. Cephalanthin wird sowohl durch basisches als durch neutrales Bleiacetat gefällt.

Cephalin ist ein weiteres Glucosid aus der Rinde von Cephalanthus occidentalis L. Es bildet gelblichweiße, geschmacklose Nadeln, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther. Eine Formel wurde nicht aufgestellt.

Cerberin (DE FRIJ) ist das Glucosid der Samenkerne von Cerbera odollam GAERTN., einer auf Java und Ceylon vorkommenden Apocynacee.

Zur Darstellung werden die zerkleinerten Samen durch Pressen entfettet und dreimal mit 80proz. Alkohol ausgekocht, und die Extrakte konzentriert. Der mit etwas Wasser vermischte Rückstand wird von dem beim Abkühlen sich an der Oberfläche absetzenden Fett befreit, mit Petroläther geschüttelt und stehengelassen. Die nach einiger Zeit auf dem Boden abgeschiedene schwarzgefärbte Schicht wird mit Petroläther gewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung durch Tierkohle filtriert und das aus dem Filtrat ausgeschiedene Cerberin aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen.

Cerberin bildet glänzend weiße, verschieden geformte Krystalle von sehr bitterem Geschmack, denen die Formel $C_{27}H_{40}O_8$ zugeschrieben wurde. Schmelzpunkt 191—192° (korr.), $[\alpha]_D^{18} = -74{,}79°$ in 90volumenproz. Alkohol und $[\alpha]_D^{21} = -80{,}81°$ in Eisessig. Cerberin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Eisessig und geschmolzenem Phenol. Schwer in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, fast gar nicht in Petroläther. Die wäßrige Lösung wird durch Bleiessig gefällt.

Spaltung. Bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösung unter Zusatz von 5% Schwefelsäure im Bombenrohr wird Cerberin in Glucose und Cerberetin gespalten. Die Ausbeute an Glucose ist sehr gering, und es ist noch nicht entschieden, ob dies auf sekundärer Zersetzung des gebildeten Zuckers oder auf der Bildung eines dritten Spaltproduktes beruht.

Cerberetin bildet ein citronengelbes amorphes Pulver, das bei 85,5° (korr.) schmilzt. Es ist fast unlöslich in kaltem, etwas leichter löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform. Dem Cerberetin wurde die Formel $C_{19}H_{26}O_4$ zugeschrieben.

Reaktionen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt Cerberin orangegelb und gibt eine gelbe Lösung, die vom Rande aus allmählich violett und blau wird. Ein Zusatz von Aldehyden (Furfurol usw.) oder Phenolen (Thymol, α-Naphthol) beschleunigt oder verstärkt diese Reaktion und gibt zuweilen eine charakteristische Änderung der Farberscheinungen.

Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wurden Cerberinlösungen citronengelb gefärbt.

Das von ZOTOS (87) aus einer mexikanischen Cerbera-Art dargestellte Cerberin, dem die Formel $2(C_{25}H_{38}O_{12})$ zugeschrieben wurde, bestand aus gelbweißen kleinen Krystallblättchen von bitterem Geschmack. Es gab mit konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure eine grüne Färbung, war in Wasser ziemlich gut löslich, schwieriger in Chloroform, fast unlöslich in Äther. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde es in einen Zucker, angeblich Glucose, und einen harzartigen Körper gespalten. Letzterer wurde auch *Cerberetin* genannt.

Chellolglucosid. Aus dem Samen der in südlichen Ländern weitverbreiteten Umbellifere Ammi Visnaga LAM., die im Nildelta wild wächst und von der arabischen Bevölkerung „Chellah" genannt wird, konnten P. FANTL und S. J. SALEM (25a) ein Glucosid isolieren, das sie als β-d-Chellol-glucosid, $C_{19}H_{20}O_{10}$, $2H_2O$ bezeichnen.

Zur Darstellung wurde 1,5 kg Samen von Ammi visnaga mehreremal einen Tag lang mit 3 l siedendem 96proz. Alkohol rückfließend extrahiert. Die dunkelbraunen Alkoholauszüge wurden im Vakuum auf ein kleines Volumen konzentriert. In der kalten Lösung schied sich ein festes gelbes Substanzgemisch aus, das aus wenig Alkohol und dann wiederholt aus Wasser umkrystallisiert wurde, bis der Schmelzpunkt bei 175° konstant blieb. Durchschnittlich wurden 3—3,5 g erhalten.

β-d-Chellolglucosid, $C_{19}H_{20}O_{10}$, $2H_2O$, bildet eine reinweiße, feine Krystallmasse, die bei langsamen Erhitzen scharf bei 175° schmilzt. In heißem Wasser ist Chellolglucosid leichter löslich als in kaltem, in Pyridin leicht löslich, in Alkohol schwer, in Äther, Amyläther, Benzol und Chloroform fast unlöslich. Konzentrierte anorganische und organische Säuren lösen das Glucosid schon in der Kälte mit gelber Farbe auf. Verdünntere Säuren, wie etwa n/1 Salzsäure, lösen erst beim Erwärmen unter Gelbfärbung. Beim Erkalten scheidet sich das Glucosid wieder unverändert ab. In Alkalien ist Chellolglucosid in der Kälte nicht löslich; in der Hitze wird es unter Gelbfärbung aufgenommen und gespalten. Von indifferenten Lösungsmitteln wird Chellolglucosid farblos gelöst. In Pyridinlösung ist das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -31{,}9^0$ (0,4548 g Substanz in 8,7342 g Pyridin). Gegen Carbonylreagenzien ist Chellolglucosid indifferent; mit Eisenchlorid gibt es keine Farbreaktion, mit α-Naphthol und Schwefelsäure eine positive MOLISCH-Reaktion. Das Tetracetylderivat, $C_{19}H_{16}O_6(OCOCH_3)_4$, bildet weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 153°.

Säurehydrolyse. Durch konzentrierte Säuren wird Chellolglucosid leicht unter ziemlich starker Huminbildung zerlegt. Bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen mit n- oder 2n-Salzsäure ist die Huminbildung gering,, die Zuckerabspaltung quantitativ. Chellolglucosid zerfällt dabei in Chellol und d-Glucose.

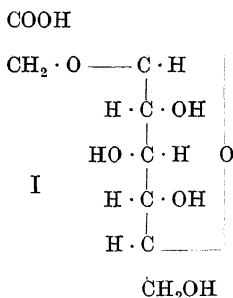
$$C_{19}H_{20}O_{10} + H_2O \longrightarrow C_{13}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6 .$$

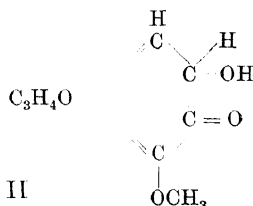
Chellol, $C_{13}H_{10}O_5$, krystallisiert aus Wasser, in dem es sich in der Hitze leichter löst, in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 179°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Pyridin schwer löslich sind. Konzentrierte Säuren lösen Chellol unter Gelbfärbung. In Lauge ist es in der Kälte unlöslich, in der Hitze unter Spaltung löslich. Mit 50proz. Lauge färbt sich Chellol kirschrot. Chellol gibt ein krystallisiertes Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt 105°.

Alkalische Hydrolyse. Wie schon erwähnt, wird Chellolglucosid auch durch Alkali- oder Bariumhydroxydlösungen gespalten. Man übergießt 1 g lufttrockenes Glucosid mit 300—400 cm³ n/10 Lauge. Beim Erwärmen geht die Substanz unter Gelbfärbung in Lösung, nach 5 Minuten langem Kochen ist

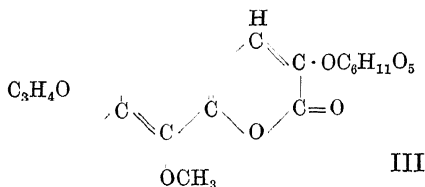
vollständige Spaltung eingetreten. Beim Erkalten fällt ein gelbes Krystallpulver in einer Menge von 0,4 g aus, das nach einmaligem Umlösen aus 96proz. Alkohol in langen schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111° krystallisiert. Dieses Alkalispaltprodukt ist zuckerfrei und hat die Summenformel $C_{11}H_{10}O_4$. Das gleiche Produkt wird aus Chellol erhalten. Es ist in starken Alkalien bereits in der Kälte löslich und wird aus diesen Lösungen schon durch Kohlendioxyd gefällt. In wäßriger alkoholischer Lösung gibt es selbst in großer Verdünnung mit Eisenchlorid eine grüne, beständige Färbung. Das Spaltprodukt $C_{11}H_{10}O_4$ ist in Sodalösung in der Hitze mit gelber Farbe löslich, fällt aber beim Erkalten wieder unverändert aus. In Wasser ist es auch in der Hitze schwer löslich. Unter 12 mm Druck sublimiert es bei 100°. In Chloroformlösung verbraucht es Brom, in Natronlauge Jod, alkalische Permanganatlösung oder Chromsäure in heißem Eisessig werden reduziert.

Das Filtrat, das bei der alkalischen Hydrolyse nach Abtrennung des Spaltprodukts $C_{11}H_{10}O_4$ verbleibt, ist stets linksdrehend und reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Der Zucker muß demnach noch immer glucosidisch gebunden sein. Die Isolierung des zuckerhaltigen Spaltprodukts gelang bei der Hydrolyse von Chello-glucosid mit Bariumhydroxydlösung und nachträglicher Behandlung mit Kohlendioxyd. Dabei wurden aus 1 g Chellol-glucosid 0,45 g rotgefärbtes Bariumsalz erhalten, das mit methylalkoholischer Schwefelsäure zerlegt wurde. Die freie Säure erwies sich als die bereits von E. FISCHER und B. HELFERICH (26a) synthetisch erhaltene d-Glucosido-glykolsäure (I).

```
COOH

CH2 · O ——— C · H
            |
        H · C · OH
            |
       HO · C · H    O
            |
 I      H · C · OH
            |
        H · C ————
            |
            CH2OH
```

Die Spaltung durch Säure und durch Alkalien lassen Schlüsse auf die Konstitution des Chellol-glucosids zu. Die Glykolsäure ist das Mittelstück, an das einerseits die Glucose, andererseits das Alkalispaltprodukt $C_{11}H_{10}O_4$ gebunden sind. Für das Alkalispaltprodukt stellen FANTL und SALEM die Formel II auf, die auf folgende Tatsachen begründet ist. Die Verbindung enthält eine Methoxylgruppe und, wie durch Benzoylierung und Methylierung nachzuweisen ist, eine Hydroxylgruppe.

```
               H
              C     H
                 \ /
                  C   OH
 C3H4O
                  C = O

              C
              |
 II           OCH3
```

Während das Spaltprodukt selbst gelbgefärbt ist, ist das Benzoyl- und das Methylderivat farblos. Das Spaltprodukt enthält eine Carboxylgruppe, da es mit Hydroxylamin eine Monoximverbindung liefert, die farblos ist. Die Bindung des vierten Sauerstoffatoms konnte nicht aufgeklärt werden.

Für das Chellol-glucosid stellten FANTL und SALEM die Formel III auf, in der sie einen α-Pyronring annehmen, um die schwach basischen und Halo-

chromieeigenschaften sowie die leichte Spaltbarkeit durch Alkali zu erklären. Freilich reichen, wie FANTL und SALEM ausdrücklich hervorheben, die experimentellen Befunde keineswegs zur Sicherstellung dieser Konstitutionsformel aus.

Chinovin wurde von den Entdeckern des Chinins, PELLETIER und CAVENTOU (60) bereits 1821 als ein saurer Bitterstoff in der Chinarinde aufgefunden und als „Acide quinovique" bezeichnet. Zahlreiche Forscher untersuchten diesen Stoff später unter der Bezeichnung Chinovabitter. Erst HLASIWETZ zeigte 1859, daß dieser Bitterstoff durch alkoholische Salzsäure in eine Zuckerkomponente und eine Säure, die Chinovasäure, zerlegbar ist. C. LIEBERMANN und F. GIESEL (50) beobachteten, daß das Chinovin je nach seiner pflanzlichen Herkunft in zwei Formen (α- und β-Chinovin) existiert, die sich zwar nicht in ihrem Chemismus, wohl aber in ihren physikalischen Daten, z. B. den Lösungsverhältnissen, unterscheiden, also isomer sind.

α-Chinovin ist ein glucosidischer Begleiter der Chinaalkaloide und kommt in der botanischen Familie der Rubiaceen vor. Während das β-Chinovin aus der Gattung Remijia (Cuprea-Arten) gewonnen wird, findet sich das α-Chinovin in der Untergattung der Cinchonoideae. Es ist enthalten in der falschen Chinarinde, der China nova s. surinamensis, die von Ladenbergia oblongifolia KARST. herstammt; in den meisten echten Chinarinden, in der Wurzel von Potentilla tormentilla, in Cinchona Pahudiana, C. succirubra, C. Calisaya, C. micranta, C. officinalis, China alba MARTINY, Cortex Orbaeus, China nova flava, C. de Rio Janeiro, C. rubiginosa und C. regia. Wahrscheinlich findet es sich auch in China pseudorubra, C. Piton und in der Rinde von Esenbeckia febrifuga.

Zur Darstellung nach C. LIEBERMANN und F. GIESEL kocht man die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt mit Salzsäure. Der Niederschlag wird mit Kalkmilch in mäßiger Wärme digeriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der entstehende ziemlich hellgelbe Niederschlag wird getrocknet und mit Alkohol digeriert. Ein kleines Quantum Chinovasäure bleibt hierbei als weißes Pulver ungelöst, während die Hauptmenge mit brauner Farbe in Lösung geht. Verdünnt man die Lösung bis fast zur beginnenden Fällung mit Wasser, so scheiden sich nach längerem Stehen kleine, nur wenig gefärbte Kryställchen von α-Chinovin ab. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol genügt meist, es frei von Chinovasäure in Form kleiner glitzernder farbloser Schüppchen zu erhalten.

α-Chinovin ist ein sehr lockeres, leicht zerstäubendes krystallinisches Pulver. Es ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, nur wenig leichter in heißem. Bei Gegenwart von Alkali, Ammoniak, Kalkmilch oder Baryt löst es sich jedoch schon in der Kälte. Leicht löst es sich ferner in verdünntem Alkohol und wird daraus durch Zugabe von Wasser gefällt. Aus stärkerem Alkohol krystallisiert es in rosettenförmig gruppierten klaren, sehr kleinen Nadeln. Sehr leicht ist α-Chinovin in 98proz. Alkohol löslich, namentlich bei gelindem Erwärmen. $[\alpha] = +56{,}6^0$. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Hefe ist ohne Einfluß. In konzen-

trierter Schwefelsäure löst sich α-Chinovin unter Entwicklung von Kohlenoxyd mit orangegelber Farbe.

Leitet man in eine alkoholische α-Chinovin-Lösung Chlorwasserstoff oder behandelt man mit Natriumamalgam, so erfolgt Spaltung in Chinovose und Chinovasäure (Spaltungsprodukte siehe weiter unten).

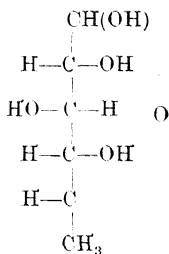
β-Chinovin kommt nur in den Cuprearinden vor, die von Remijia-Arten und von Ladenbergia pedunculata herstammen.

Darstellung. Es wird bei der Darstellung (77) der Alkaloide aus der Rinde erhalten, indem man das Gemisch von Alkaloiden und Glucosid mit Salzsäure trennt. Das rohe β-Chinovin wird dann mit Kalkmilch digeriert, die Lösung mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gelöst und in der Wärme mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Das ausfallende Chinovinammoniak wird abgepreßt, durch Essigsäure in Freiheit gesetzt und das freie Chinovin abermals in das Ammoniaksalz übergeführt und wieder mit Essigsäure zerlegt. Man löst nun das Chinovin in Alkohol und versetzt die warme Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Das β-Chinovin scheidet sich in kleinen Schüppchen aus.

β-Chinovin schmilzt bei etwa 235° unter Zersetzung. In absolutem Äther und in Essigester ist β-Chinovin unlöslich, in absolutem Alkohol löst es sich sehr leicht unter Wärmeentwicklung, scheidet sich aber nach einiger Zeit als Verbindung mit 5 Mol. Krystallalkohol wieder ab, sofern die Lösung mehr als 2,7 % Glucosid enthält. Die so erhaltenen großen glänzenden Prismen verwittern rasch an der Luft, weil sie Krystallalkohol abgeben. $[\alpha]_D = +27{,}9^0$ (2,7proz. absolute alkoholische Lösung). In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die an der Luft kirschrot wird. Bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure verhält es sich analog dem α-Chinovin.

Spaltungsprodukte der Chinovine. Der bei der Spaltung von Chinovin mit alkoholischer Salzsäure isolierte „Zucker" Chinovit ist, wie E. FISCHER und C. LIEBERMANN (27) zeigen konnten, in Wirklichkeit ein Glucosid des Spaltzuckers Chinovose mit dem bei der Spaltung als Lösungsmittel benutzten Äthylalkohol. Er verdankt also seine Entstehung einer „Umglucosidierung". Der Name Chinovit wurde deshalb ersetzt durch Chinovose-äthylglucosid oder Äthylchinovosid (s. auch weiter unten). Die Zuckerkomponente des Chinovins, die *Chinovose,* erhält man aus dem bei der Spaltung entstehenden Chinovose-äthylglucosids durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Chinovose, $C_6H_{12}O_5$, ist nach den Feststellungen von E. FISCHER und C. LIEBERMANN eine der Rhamnose stereoisomere Methylpentose und wurde als ein leicht gelber Sirup erhalten.

In neuerer Zeit konnten K. FREUDENBERG und K. RASCHIG (28) die Chinovose krystallisiert erhalten und als reine d-Epi-rhamnose (d-Gluco-methylose) identifizieren:

```
      CH(OH)
        |
   H—C—OH
        |
  HO—C—H      O
        |
   H—C—OH
        |
   H—C
        |
      CH3
```

Die Ergebnisse der Untersuchungen von FREUDENBERG und RASCHIG wurden dann durch E. VOTOČEK und F. RÁC (82) bestätigt. Diese Forscher reduzieren sirupöse Chino-

vose mit Natriumamalgam zum Methylpentit, der ein leicht krystallisierbares Dibenzylidenderivat lieferte, das mit der Dibenzylidenverbindung des Isorhodeits identisch ist. Die älteren Bezeichnungen für diesen Zucker, d-Isorhamnose, Isorhodeose und Chinovose, sollten nach FREUDENBERG im Schrifttum künftig durch d-Epi-rhamnose ersetzt werden. *d-Epi-rhamnose* bildet körnige Kryställchen vom Schmelzpunkt 135—140° und ist von rein süßem Geschmack. Im Gleichgewichtszustand ist $[\alpha]_D^{20} = +30{,}8^0$ in wäßriger Lösung. Das wichtigste Derivat der d-Epi-rhamnose ist ihr bereits genanntes Äthylglucosid, das Äthyl-chinovosid oder Äthyl-d-epi-rhamnosid. Es bildet ein glasartig erstarrendes, sehr hygroskopisches Öl. $[\alpha]_D^{20} = +106^0$ in absolutem Alkohol. Aus dieser Verbindung wird die d-Epi-rhamnose durch Hydrolyse mit 5proz. Schwefelsäure erhalten.

Die Acetobromverbindung der d-Epi-rhamnose, $C_{12}H_{17}O_7Br$, schmilzt bei 135—136° und zeigt in Chloroform $[\alpha]_D^{17} = +228{,}4^0$. Das Phenylosazon schmilzt bei 191° und zeigt in Pyridin $[\alpha]_D = -77^0$. Das p-Bromphenylosazon schmilzt bei 225°.

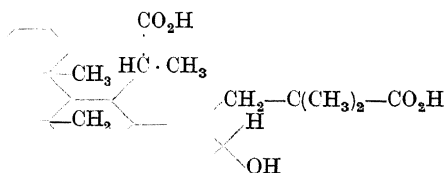
Die Nichtzuckerkomponente des Chinovins, die *Chinovasäure*, wurde von H. WIELAND und Mitarbeitern (84—85b) näher untersucht. H. WIELAND und T. HOSHINO (85) glauben der schwer verbrennbaren Substanz endgültig die Formel $C_{30}H_{46}O_5$ zuschreiben zu können. Chinovasäure krystallisiert in glasklaren glänzenden Tafeln, die bei 298° unter schwacher Zersetzung schmelzen. C = 74,25, 74,15, H = 9,55, 9,51. Die Verbrennung muß langsam im Sauerstoffstrom und bei heller Glut vorgenommen werden. Anderenfalls werden die Werte sonst um 1% zu niedrig, da Kohlenmonoxyd gebildet wird. Chinovasäure ist in allen Lösungsmitteln außer Pyridin sehr schwer löslich. Die Lösungen der Alkalisalze schäumen beim Schütteln und sind von stark bitterem Geschmack. Beim Ansäuern der Salzlösungen wird die freie Chinovasäure in gallertartiger Form ausgeschieden und kann in diesem Zustand in viel Äther gelöst werden.

Reaktionen der Chinovasäure. In Essigsäureanhydrid gibt sie mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine nicht besonders empfindliche rote Farbreaktion, die von anderer Art ist als die der Sterine und Gallensäuren.

Gegen alkoholisches Kali verhält sich Chinovasäure als zweibasische Säure. Mit Diazomethan liefert sie Chinovasäure-dimethylester. Die schwere Verseifbarkeit dieses Esters deutet nach WIELAND darauf hin, daß die beiden Carboxylgruppen am tertiären Kohlenstoff stehen. Durch Benzoylchlorid wird in den Dimethylester noch eine Benzoylgruppe eingeführt; das fünfte Sauerstoffatom liegt demnach in Form einer Hydroxylgruppe vor. Wird Chinovasäure mit Essigsäureanhydrid acetyliert, so werden drei Acetylgruppen aufgenommen. Zwei davon werden schon durch Kochen mit Methylalkohol abgespalten, die dritte erst durch Alkali. Mit Benzoylchlorid in Pyridin kann man drei Benzoylgruppen in das Molekül der Chinovasäure einführen, die sich in ihrem Verhalten in gleicher Weise abstufen wie die Acetylgruppen.

Wie bereits LIEBERMANN und GIESEL gefunden hatten, spaltet Chinovasäure beim Erhitzen auf 300° 1 Mol. Kohlendioxyd ab. Die entstehende einbasische Brenzchinovasäure hat die Formel $C_{29}H_{46}O_3$. Läßt man konzentrierte Schwefelsäure auf Chinovasäure einwirken, so entstehen schon in der Kälte zwei Produkte: die Novasäure, $C_{30}H_{44}O_4$, die durch Wasserabspaltung aus der Chinovasäure entsteht, einbasisch ist und als ein Lacton anzusprechen ist. Bei ihrer Aufsprengung entsteht daraus eine der Novasäure isomere Dicarbonsäure, $C_{30}H_{44}O_4$, die Anhydro-chinovasäure. Das zweite Produkt, das Chinochromin, $C_{29}H_{42}O_2$, ist ein neutraler Körper, der durch Abspaltung von Kohlenoxyd und von zwei Molen Wasser aus Chinovasäure entstanden ist. Seinen Namen verdankt es der charakteristischen Farbreaktion mit Brom. Es dürfte sich um die typische Umwandlung einer α-Oxycarbonsäure handeln, aus der das Carboxyl als Ameisensäure ($CO + H_2O$) abgegeben wird, während sich die Carbinolgruppe in Carbonyl umwandelt.

Aus dem Reaktionsgemisch wurde von F. KREMP noch eine dritte Substanz $C_{30}H_{42}O_4$ isoliert. Diese Verbindung ist ebenfalls neutral und ist aus Chinovasäure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und 2 Atomen Wasserstoff hervorgegangen. Die Schwefelsäure hat also wasserentziehend und dehydrierend gewirkt, was durch das Auftreten geringer Mengen Schwefeldioxyd belegt wird. Durch Alkalien wird dieser Stoff zu einer Dicarbonsäure $C_{30}H_{44}O_5$, der Dehydro-chinovasäure, aufgespalten.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen haben H. WIELAND und K. KRAUS (85b) folgende vorläufige Strukturformel für Chinovasäure aufgestellt:

Das Chinovin steht den Saponinen sehr nahe.

Chrysophyllin ist das Glucosid aus der Rinde von Chrysophyllum imperiale BENTH. und HOOK., einer Sapotacee. Es krystallisiert in seidenglänzenden, salzigbitteren verfilzten Nadeln, die in Alkohol, Äther und heißem Wasser löslich sind. Eine Formel wurde nicht aufgestellt.

Chydenanthin wurde von M. DUYSTER (24) aus dem Samen von Chydenanthus excelsus MIERS, einer Lecythidacee, isoliert. Chydenanthin hat die Formel $C_{21}H_{34}O_{10}$. Das Spaltprodukt Chydenanthegenin enthält zwei Hydroxyl- und eine Aldehydgruppe. Chydenanthin bildet farblose Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Durch starke Säuren wird das Glucosid in eine amorphe Substanz mit drei Hydroxylgruppen verwandelt. Unter der Einwirkung starker Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet, unter der Einwirkung von Ätzkali Valeriansäure und Oxalsäure.

Chydenanthin ist ein Herzgift, wirkt stark hämolytisch, verengert die Gefäße und setzt den Blutdruck herab. Es verengt die Pupille, lähmt die Atmung und wirkt uterusreizend.

Cichoriin, Cichoriumglucosid wurde aus den Blüten von Cichorium intybus L., einer Compositacee, als krystallisiertes Glucosid erhalten. Zur Darstellung werden die getrockneten Blüten mit 65proz. Alkohol extrahiert, die Extraktionsflüssigkeit verdampft und der schwach angesäuerte wäßrige Rückstand mit Bleiacetat entfärbt. Aus dem entbleiten Filtrat schied sich das Glucosid beim Eindampfen krystallinisch ab.

Cichoriin krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln von der Zusammensetzung C 52,94%, H 5,01%, gibt bei 120—130° das Krystallwasser ab und schmilzt bei 215—220°. Es ist leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther. Beim Kochen reduziert Cichoriin FEHLINGsche Lösung.

Durch verdünnte Säuren wird Cichoriin in Zucker und *Cichoriigenin* gespalten, dem wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{14}O_9$ zukommt.

Reaktionen. In Salpetersäure löst sich Cichoriin mit roter, in Alkalien mit goldgelber Farbe. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Das Spaltprodukt *Cichoriigenin* krystallisiert in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 250—255°, die selbst in siedendem Wasser fast unlöslich sind. Leicht löslich ist das Aglucon in heißem Alkohol, auch löslich in Essigsäure, schwer löslich in Äther. Beim Erhitzen sublimiert es in Blättchen. Mit Eisenchlorid gibt Cichoriigenin eine grüne, mit Chlorwasser eine vorübergehende carminrote Farbe. Es kommt auch fertig gebildet in den Blüten von Cichorium vor, angeblich auch in den Blüten der Kornblume (Centaurea cyanus).

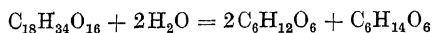
Citrullol aus dem Fruchtfleisch von Citrullus colocynthis SCHR., einer Cucurbitacee, wurde früher für einen zweiwertigen Alkohol $C_{22}H_{36}O_2(OH)_2$

gehalten, ist aber wahrscheinlich ein Glucosid und gehört in die Gruppe der Phytosteroline. Die früher angenommene Formel dürfte deshalb revisionsbedürftig sein.

Citrullol bildet farblose Tafeln, die in Pyridin löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Schmelzpunkt 285—290°. Aus Citrullol ließ sich ein Phytosterin vom Schmelzpunkt 145—149° gewinnen, das aus Alkohol und Essigester in Nadeln krystallisiert.

Clavicepsin ist das Glucosid aus dem Sclerotium des Mutterkornpilzes Claviceps purpurea. Zur Darstellung wurde fein zerriebenes Mutterkorn mehrere Tage im Soxhlet-Apparat mit 95proz. Alkohol extrahiert. Die Ausbeute an Clavicepsin betrug 1,5—2%. Aus konzentrierteren wäßrigen Lösungen bildet das Glucosid farblose, anscheinend trimetrische Krystalle, die einige Millimeter lang sind und bei 91° schmelzen. Ihnen wird die Formel $C_{18}H_{34}O_{16}$, $2H_2O$ zugeschrieben. Bei 105° gibt Clavicepsin das Krystallwasser völlig ab und schmilzt dann ohne Zersetzung bei 198°. Clavicepsin ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. $[\alpha]_D^{20} = +142{,}27°$.

Clavicepsin ist leicht hydrolysierbar und wird durch Säuren nach folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{34}O_{16} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6$$

in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Mannit gespalten.

Clematitol, $C_{36}H_{60}O_6$, aus den blühenden Zweigen von Clematis vitalba L., einer Ranunculacee, ist im wesentlichen ein zur Gruppe der Phytosteroline gehöriges Stigmasteringlucosid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192°. Es ist in heißem Alkohol löslich, in Äther sehr wenig löslich. Es bildet ein Acetylderivat $C_{36}H_{56}O_6(CH_3CO)_4$; farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 149°.

Cluytianol aus den oberirdischen Teilen von Cluytia similis Müll. Arg., einer Euphorbiacee, wurde früher für einen Alkohol $C_{29}H_{48}O_3(OH)_2$ gehalten, dürfte aber fast ganz aus Sitosterin-d-glucosid $C_{27}H_{45}O \cdot C_6H_{11}O_5$ bestehen und demnach zur Gruppe der Phytosteroline (Phytosterin-glucoside) gehören. Cluytianol bildet farblose Krystalle, die in Äther, Petroläther und Pyridin löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 300—305°.

Condurangin. Aus der Rinde von Marsdenia condurango Reichenbach fil. konnten zwei glucosidische Stoffe, das Condurangin und das Harzglucosid der Condurangorinde, isoliert werden. Die Darstellung von reinem Condurangin ist überaus schwierig; erst K. Kubler (48) gelang es durch ein langwieriges Reinigungsverfahren, Condurangin als eine einheitliche Substanz zu gewinnen. Bei den ersten Untersuchungen hatten immer Gemische vorgelegen; dies ist der Grund, daß sich die Angaben im Schrifttum mitunter widersprechen.

Zur Darstellung nach Kubler wird die zuvor mit Äther erschöpfte Rinde mit 96proz. Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand langsam in viel Aceton eingetragen. Das Glucosid und ein geringer Teil der Begleitstoffe lösen sich in Aceton, während der Hauptteil der Begleitstoffe ungelöst bleibt und sich als pulveriger Bodensatz absetzt. Der Bodensatz wird so lange mit Aceton ausgeschüttelt, als noch etwas in Lösung geht. Die Acetonlösungen werden vereinigt, zur Trockne gedampft, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und die Chloroformlösung so weit mit Chloroform verdünnt bis eine flockige Trübung auftritt, die sich beim Schütteln zusammenballt. Die überstehende klare Chloroformlösung, die das Glucosid enthält, wird abgegossen und das Lösungsmittel bis auf geringe Spuren entfernt und der Rück-

stand mit kaltem Äther behandelt. Ein Teil des Rückstandes geht mit gelbgrüner Farbe in Lösung; das Glucosid bleibt ungelöst und wird auf ein Filter gebracht, mit reinem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohglucosid mit Äther digeriert, nach dem Abdestillieren des Äthers wieder in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit viel Chloroform verdünnt, wobei wieder die flockige Abscheidung auftrat. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bis zur Sirupkonsistenz wurde der Rückstand mit viel Äther gefällt. Das Reinigungsverfahren wurde so lange wiederholt, bis das Glucosid bei der Schmelzprobe im Capillarrohr unterhalb 146—147° unverändert blieb. Die Ausbeute aus der getrockneten Rinde betrug 3% Rohglykosid und nach der sehr mühsamen Reinigung etwa $1^1/_2$% reines Condurangin.

Condurangin ist ein schwach gelblich gefärbtes, ziemlich hygroskopisches, amorphes Pulver von aromatisch bitterem Geschmack, das in Wasser, absolutem Alkohol, Aceton und Chloroform löslich, in Äther und Benzol unlöslich ist. Es ist optisch inaktiv. Reines Condurangin bleibt beim Erhitzen im Capillarrohr bis 146° unverändert, sintert dann zwischen 147 und 152°, erweicht bei 162°, gibt bei 173—174° Gasblasen und wird schließlich bei 184—186° durchsichtig und klar. Auf Grund der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Formel $C_{40}H_{60}O_{16}$ aufgestellt. Es enthält zwei Methoxylgruppen. Die 5proz. wäßrige Lösung schmeckt rein bitter, reagiert sauer und schäumt stark beim Schütteln. Wäßrige Conduranginlösungen trüben sich beim Erwärmen auf 60—65°. Stark verdünnte Lösungen verändern sich auch bei 100° nicht und werden beim Abkühlen unter 60° wieder klar. Lösungen von 1—2,5% nehmen mit dem Auftreten der Trübung zugleich die Konsistenz einer dickflüssigen Gallerte an. Bei konzentrierteren Lösungen beobachtet man von 65° ab eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten, die beim Abkühlen wieder verschwindet, sofern die Temperatur nicht über 70° gesteigert wurde. Wird aber das Erwärmen längere Zeit fortgesetzt und die Temperatur auf 100° erhöht, so wird die am Boden abgesetzte Schicht immer zäher und fester. Sie erstarrt schließlich beim Erkalten zu einer zerreiblichen, in Wasser unlöslichen Masse. Durch das Erhitzen der nicht zu verdünnten wäßrigen Lösung erfolgt nach KUBLER zugleich eine Zersetzung des Condurangins.

Spaltung. Durch $2^1/_2$—3stündiges Kochen mit 30 Teilen 5proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler wird Condurangin unter Entwicklung eines sehr intensiven, nicht unangenehmen Geruchs in Glucose und eine amorphe rotbraune, veränderliche Masse gespalten, die sich bereits bei 100° zersetzt und in Wasser sehr wenig löslich, in wenig Alkohol löslich und den übrigen organischen Lösungsmitteln teilweise löslich ist. Die alkoholische Lösung trübt sich auf weiteren Zusatz von Alkohol. Diese Masse ist kein einheitliches Produkt. Sie enthält noch Methoxyl, aber weniger als Condurangin. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge liefert sie in geringer Menge einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 25°, der in Alkohol, Äther, Petroläther und heißem Wasser löslich ist. Die Oxydation des Spaltproduktes mit Kaliumpermanganat liefert nur Kohlensäure und etwas Essigsäure, die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge 4,3% Zimtsäure.

Reaktionen des Condurangins. Die 5proz. wäßrige Lösung gibt mit Kalium-quecksilberjodid erst in Gegenwart größerer Mengen verdünnter Schwefelsäure eine flockige Trübung. Im Schrifttum finden sich eine Reihe weiterer Reaktionen des Condurangins, die beim Harzglucosid der Condurangorinde angeführt sind.

Harzglucosid der Condurangorinde. Das neben dem Condurangin in der Rinde von Marsdenia condurango enthaltene Harzglucosid wird erhalten, wenn die bereits mit Wasser ausgezogene Rinde mit 95proz. Alkohol extrahiert wird.

Die grünliche alkoholische Lösung wird zu einem dicken Sirup eingeengt, der nach dem Erkalten eine pulverisierbare feste harzige Masse bildet, die in dicken Lagen dunkelgrün, in dünnen gelblichgrün ist.

Dieses Harzglucosid ist in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Amylalkohol löslich. Es löst sich ferner in konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, in stark verdünnten alkalischen Lösungen von Ätzkali, Ätznatron, Ammoniak und Soda beim Kochen und gleichzeitigem Schütteln. Benzin nimmt den größten Teil, Petroläther nur einen kleinen Teil auf; Wasser und verdünnte Säuren lassen das Harzglucosid ganz ungelöst. Die Spaltung mit verdünnten Säuren geht sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr schwer vonstatten.

Für Condurangin und das Harzglucosid sind folgende Reaktionen angegeben: Konzentrierte Schwefelsäure löst beide Körper mit tiefroter Farbe auf, die allmählich dunkler, zuletzt dunkelbraun wird. Auf Zusatz von Kaliumbichromat färbt sich die Lösung grün, andererseits wird die dunkelbraune Lösung auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure hellrot, auf weiteren Zusatz gelbrot. Nach einer anderen Angabe löst konzentrierte Schwefelsäure beide Glucoside gelb; auf Zusatz von Kaliumbichromat wird die Lösung grün. Rauchende Salpetersäure löst beide Glucoside anfangs mit gelblicher Farbe auf, die dann rot wird und schließlich in Dnnkelviolett übergeht. Beim Erwärmen wird die Lösung hellgelb, auf Zusatz von Kaliumbichromat grün. Konzentrierte Salzsäure löst das Condurangin zum Teil mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe auf. Konzentrierte Essigsäure löst beide Glucoside mit grünlicher Farbe, die möglicherweise von Beimengungen herrührt.

Convolvulin ist das wirksame Prinzip der Wurzeln verschiedener Convolvulaceen, das seit langen Zeiten medizinisch als Abführmittel verwendet wird. Diese Convolvulaceen werden in Mexiko und Südamerika kultiviert. Convolvulin ist z. B. das in Alkohol unlösliche Glucosid aus den Jalapenknollen (Tubera jalapae) von Ipomoea purga HAYNE (20) (Convolvulus purga WENDER). Es findet sich noch in den Früchten von Pharbitis triloba MEIQU. (71) und ist der Hauptbestandteil des Jalapenharzes. Es zeigt viele Analogien mit den Saponinen und mit Agaricin (31).

Zur Darstellung werden die Jalapenknollen zerkleinert, mit Wasser aufgeweicht und erschöpft. Das Material wird nun zu einem Brei zerstampft und dreimal mit Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Auszüge werden ziemlich weit eingedickt und durch Versetzen mit Wasser eine harzige Masse ausgefällt, die so lange mit Wasser gewaschen wird, bis dieses farblos und neutral bleibt. Das gefällte Harz wird in Alkohol gelöst, diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und mit Tierkohle entfärbt. Das Filtrat wird bis zur Sirupdicke eingedampft, der Sirup zur Entfernung von fett- und harzartigen Verunreinigungen wiederholt in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

Convolvulin ist ein farbloses amorphes Pulver, das bei 150—155° schmilzt. Im Schrifttum werden verschiedene Formeln für Convolvulin erörtert, z. B. $C_{54}H_{96}O_{27}$; diese ist aber nicht mit den unten beschriebenen Spaltungsprodukten in Einklang zu bringen. Vielleicht ist Convolvulin überhaupt kein einheitlicher Stoff. Es ist in Äther, Petroläther und Benzol unlöslich, in Wasser sehr wenig löslich, in Chloroform wenig löslich. Leicht löslich ist es in Alkohol, Eisessig und Essigester. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und reduziert ammoniakalische Silberlösung schon bei sehr gelindem Erwärmen, FEHLINGsche Lösung erst nach vorhergehendem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren.

Reaktionen. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird Convolvulin bei einigem Stehen schön rot gefärbt (38).

Spaltung. Bei der Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden wird Convolvulin unter Lösung in drei Säuren gespalten: *Methyläthylessigsäure*, $C_5H_{10}O_2$; *Purginsäure*, $C_{25}H_{46}O_{12}$ und *Convolvulinsäure*, $C_{45}H_{80}O_{28}$. Außerdem

wird ein *Zucker* abgespalten, der aus *Rhamnose*, *Glucose*, *Rhodeose* und *Isorhodeose* (81) besteht. Nach KROMER (45) ist Purginsäure ein Gemisch von α-Methyl-β-oxybuttersäure und dessen Anhydrid. Auch durch Mineralsäuren wird Convolvulin gespalten. *Convolvulinsäure*, $C_{45}H_{80}O_{28}$, ist ein schneeweißes Pulver vom Schmelzpunkt 150—155°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Eisessig und 90 proz. Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Essigester. $[\alpha]_D^{13} = -34{,}68°$. Convolvulinsäure ist etwas hygroskopisch und von schwach saurer Reaktion. Beim Erhitzen mit 1 proz. Schwefelsäure bei höchstens 90° wird Convolvulinsäure in *Glucose* und *Convolvulinolsäure*, $C_{15}H_{30}O_3$, gespalten (2). Aus verdünnter Alkohollösung gibt Convolvulinolsäure ein krystallisiertes Pulver vom Schmelzpunkt 50°.

Sie läßt sich in die n-Pentadecylsäure überführen, woraus folgt, daß in der Convolvulinolsäure eine unverzweigte Kette vorliegt. Da man von der Oxysäure aus über die Ketosäure zu einer Undecandisäure, $COOH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$ kommt, sollte die Convolvulinolsäure eine Pentadecanol-(11)-säure-(1), $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHOH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$ sein. L. A. DAVIES und R. ADAMS (22) stellten die Pentadecanol-(11)-säure-(1) synthetisch her und fanden, daß die Convolvulinolsäure mit dieser synthetischen Säure nicht zu identifizieren ist, ganz im Gegensatz zu der auf gleiche Weise erfolgten Identifizierung der Jalapinolsäure mit 11-Oxypentadecansäure.

Convolvulin gibt beim Bromieren in kalter Essigsäure ein Bromderivat, für das die Formel $C_{54}H_{93}Br_3O_{27}$ angegeben wurde; sie ist aber ebenso wie die Formel des Convolvulins selbst noch durchaus unsicher.

Corchorin ist der glucosidische Bitterstoff aus den Samen der Jutepflanze Corchorus capsularis L., einer Tiliacee. Auch in anderen Corchorusarten wurde Corchorin aufgefunden. Die Konstitution des Corchorins ist unbekannt. Vor kurzem konnte NIRMAL KUMAR SEN (58) Corchorin in reiner Form isolieren und wies ihm die Bruttoformel $C_{22}H_{36}O_8$ zu.

Corchorin krystallisiert aus Alkohol in farblosen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 174—175°, ist in Alkohol, Eisessig und Pyridin leicht, in Wasser und in Chloroform wenig löslich und in Äther und Chloroform unlöslich. $[\alpha]_D = +33{,}4°$. Corchorin ist bitterer als Chininsulfat; der bittere Geschmack ist noch wahrzunehmen, wenn 0,1 cm³ einer 1 proz. alkoholischen Lösung zu 5 cm³ Wasser gesetzt und dann geprüft werden. Tierkohle entzieht der wäßrigen Lösung den bitteren Geschmack; sie gibt ihn aber an Alkohol wieder ab. Corchorin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, nicht aber FEHLINGsche Lösung. Eine Lösung von Kaliumferricyanid und Eisenchlorid wird durch Corchorin blau gefärbt. Aus konzentrierten wäßrigen Lösungen wird es durch Ammoniumsulfat ausgesalzen, durch Tannin und basisches Bleiacetat gefällt. Bei der Hydrolyse zerfällt Corchorin in Glucose und eine sirupöse Substanz von alkoholischem Charakter.

Corchorin besitzt die gleiche Bruttoformel und den gleichen Schmelzpunkt wie das aus den Blättern von Corchorus capsularis isolierte Capsularin, dreht jedoch nach rechts und wird von heißer 2 proz. Schwefelsäure verharzt, aber nicht hydrolisiert. Zweifellos sind beide Stoffe eng verwandt. Pharmakologisch gehört Corchorin in die Digitalisgruppe.

Coriamyrtin, $C_{15}H_{18}O_5$, ist ein aus den Blättern, Früchten und Trieben des Sumachstrauchs (Coriaria myrtifolia L.) isoliertes Pflanzengift, das bisher im Schrifttum als Glucosid beschrieben wurde, nach einer Angabe von T. KARIYONE und T. SATO (43) aber kein Glucosid ist.

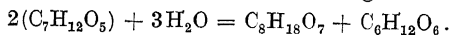
Zur Darstellung werden die jungen Triebe ausgepreßt, der Preßsaft mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zu einem Sirup eingedampft. Der Sirup wird mit Äther ausgeschüttelt und das beim

Verdampfen des Äthers ausgeschiedene Glucosid mit kochendem Wasser umkrystallisiert.

Coriamyrtin bildet farblose, bitterschmeckende monokline Prismen vom Schmelzpunkt 229°. Es ist in heißem Alkohol und in Äther leicht, in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol schwer löslich. Die Angaben über das Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung gehen so stark auseinander, daß man bezweifeln muß, ob die verschiedenen Forscher denselben Stoff in Händen hatten; nach einer Angabe ist $[\alpha]_D^{20} = +24{,}5^0$ (1,500 g Substanz in 100 cm³ Lösung), nach KARIYONE und SATO ist $[\alpha]_D^{14} = +78{,}98^0$. Coriamyrtin ist unzersetzt sublimierbar, entfärbt Kaliumpermanganatlösung, reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung und ist katalytisch nicht reduzierbar. Es enthält keine Methoxyl-, wohl aber eine Hydroxylgruppe (nach ZEREWITINOW). Früher wurde für Coriamyrtin auch die Formel $C_{30}H_{36}O_{10}$ angegeben. Nach Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode in Phenol und nach der ebullioskopischen Methode in Aceton kommt ihm aber die halbe Formel $C_{15}H_{18}O_5$ zu. Mit verdünnten Mineralsäuren gekochte Coriamyrtinlösung wirkt stark reduzierend. Während früher angenommen wurde, daß Coriamyrtin in einen Zucker und zwei andere Zersetzungsprodukte gespalten wird, von denen sich das eine in gelben Flocken abscheidet, entsteht nach KARIYONE und SATO kein Zucker. Die reduzierende Substanz ist in Äther löslich und gibt ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 118°.

Coronillin, $(C_7H_{12}O_5)_x$, ist das Glucosid aus den Samen von Coronilla scorpioides KOCH, einer Leguminose. Es ist ein gelbes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Aceton, Amylalkohol leicht, in Chloroform und Äther schwer löslich ist.

Die Spaltung mit verdünnten Säuren wird folgendermaßen formuliert:

$$2(C_7H_{12}O_5) + 3H_2O = C_8H_{18}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

Auf Zusatz von Salpetersäure und einer Spur Kupfer-2-chlorid gibt Coronillin eine charakteristische kirschrote bis rotbraune Färbung.

In seiner physiologischen Wirksamkeit steht Coronillin den verschiedenen Digitalissorten des Handels nahe. Die toxische Dosis beträgt je 100 g Tiergewicht bei subcutaner Injizierung für Rana esculenta 0,001—0,0015 g, für Rana temporaria 0,0005—0,0006 g, für Meerschweinchen 0,0002 g, für Ratten über 0,02 g.

Cucurbitol ist das Glucosid aus dem Harz der Samen der Wassermelone, Cucumis citrullus L. (Citrullus vulgaris SCHRAD.) einer Cucurbitacee und gehört in die Gruppe der Phytosteroline. Früher war es für einen zweiwertigen Alkohol $C_{24}H_{38}O_2(OH)_2$ gehalten worden. Cucurbitol krystallisiert in farblosen Nadeln, die in Äther und Pyridin sowie in Chloroform löslich, in kaltem Alkohol unlöslich sind. Cucurbitol schmilzt bei 260° unter Zersetzung.

Curangin, $C_{48}H_{77}O_{20}$, ist der glucosidische Bitterstoff aus dem Kraute von Curanga amara JUSS., einer Scrophulariacee.

Zur Darstellung wird das Kraut mit Essigester extrahiert, der Auszug durch Abdampfen vom Essigester befreit, der Rückstand in Alkohol gelöst, und die Lösung zur Entfernung der Verunreinigungen mit alkoholischem Bleiacetat gefällt. Das entbleite Filtrat wird zur Trockne gedampft, und der Rückstand mit einer Mischung von 1 Volumteil Alkohol und 4 Volumteilen Chloroform ausgezogen. Das Curangin wird aus diesem Lösungsgemisch mit Äther gefällt.

Curangin bildet ein graugelbliches amorphes Pulver, das sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol, wasserhaltigem Aceton und Essig-

ester, nur teilweise in Chloroform, wasserfreiem Essigester, Aceton, Amylalkohol und Benzol, sehr wenig in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff löst. Es hat den Anschein, als ob der in Chloroform, wasserfreiem Essigester, Aceton, Amylalkohol und Benzol unlösliche Anteil mit dem in Lösung gehenden Anteil im wesentlichen identisch ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°. Beim Erhitzen über 100° gibt Curangin 7—10% Wasser ab, das beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen wird.

Reaktionen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Curangin eine hellgelbe Flüssigkeit, welche vom Rande aus violett und schließlich trübbraun wird. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht fast augenblicklich eine rotviolette Farbe. Schwefelsäure mit Naphthol gibt eine purpurne, Schwefelsäure mit Thymol eine rosenrote, Schwefelsäure mit Kaliumjodat eine rotbraune und später grüne Färbung. Mit ERDMANNS Reagens[1] gibt Curangin eine hellbraune, später violette Färbung. Die wäßrige Lösung gibt mit Tannin einen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels und in Alkohol löst. Lösungen von Curangin in verdünnter Natronlauge, Ammoniak und Barytwasser trüben sich beim Erhitzen, werden aber beim Erkalten wieder klar.

Beim Erhitzen mit 2proz. Salzsäure wird Curangin in das Aglucon Curangenin $C_{30}H_{47}O_7$ und Zucker gespalten. Als Zucker scheint ein Gemisch von Rhamnose mit sehr wenig Glucose vorzuliegen.

Curangenin wird durch Äther in zwei Teile zerlegt, von denen der eine ätherlöslich, der andere unlöslich ist. Beide sind krystallinisch, schmelzen bei 132° und verhalten sich sämtlichen Reagenzien gegenüber ganz ähnlich.

Curangin ist nicht oder nur sehr wenig giftig.

Cuscutin ist ein Glucosid aus Cuscuta epithymum MURR., einer Convolvulacee. Zur Darstellung wird der wäßrige Auszug der Pflanze mit Alkohol versetzt, filtriert und das Filtrat durch Eindampfen vom Alkohol befreit, mit Kaliumbicarbonat versetzt und die dabei entstehende Fällung mit Äther extrahiert.

Cuscutin bildet ein gelbes amorphes Pulver, das in Alkohol löslich, in Äther sehr schwer löslich und in kaltem Wasser unlöslich ist. In heißem Wasser und in Alkalien ist es löslich. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Cuscutin in Cuscuretin und einen Körper gespalten, der FEHLINGsche Lösung reduziert.

Reaktionen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Cuscutin eine braunrote fluorescierende Lösung. Die wäßrige Cuscutinlösung trübt sich bei Zugabe von Eisenchlorid grauviolett. In Ammoniak löst sich Cuscutin mit orangeroter Farbe; die Lösung färbt Haut, Seide und Papier strohgelb.

Danain ist das Glucosid aus der Wurzel von Danais fragans GAERTN., einer auf Réunion und Madagaskar vorkommenden Rubiacee. Als Zusammensetzung wurde die Formel $C_{28}H_{28}O_{10}$ angenommen; die Elementaranalyse ergab C = 64,0% und H = 5,3%.

Zur Darstellung wird der alkoholische Auszug der Wurzel eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die wäßrige Lösung mit Bleiacetat und Bleiessig gefällt. Die beiden Niederschläge werden mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das entbleite Filtrat zur Trockne verdampft.

Danain bildet ein grünlich braunes Pulver, das in Alkohol, Methylalkohol und Aceton leicht löslich, in Äther und Chloroform weniger und in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. In heißem Wasser ist es völlig löslich. Bei der Spaltung entsteht neben Glucose ein harziger Körper, Danaidin, dem die Formel $C_{22}H_{20}O_6$ zugeschrieben wurde.

---

[1] 10 Tropfen einer verdünnten Salpetersäure, die aus 12 Tropfen 25proz. Salpetersäure und 100 cm³ destilliertem Wasser besteht, werden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt.

Dregein ist das Glucosid aus den Samen von Dregea rubicunda K. SCH. und verwandter Asclepiadaceen. Dregein bildet ein amorphes, bitterschmeckendes, schwach grünlichgelbes Pulver, das neutral reagiert, hygroskopisch aber nicht zerfließlich ist. Es färbt sich an der Luft citronengelb. Das wasserhaltige Dregein schmilzt gegen 85°, das wasserfreie, über Schwefelsäure getrocknete gegen 107°. Dregein ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht, in Äther schwer löslich und in Petroläther unlöslich. Sein Geschmack ist anfangs brennend, dann bitter und zuletzt ekelhaft. FEHLINGsche Lösung wird von Dregein auch beim Erwärmen nicht reduziert. Es soll nach Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ oder $C_{23}H_{38}O_{12}$ zusammengesetzt sein. Durch 2proz. Schwefelsäure wird das Glucosid bereits bei 60° vollständig gespalten.

In physiologischer Beziehung ähnelt Dregein sehr dem Strophanthin, ist aber nicht so giftig.

Reaktionen. In einem Tropfen der wäßrigen Lösung, die mit einer Spur Eisenchlorid versetzt ist, erzeugt konzentrierte Schwefelsäure einen graugrünen Niederschlag. Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entsteht eine blaßgrüne Färbung, die nach einiger Zeit in Dunkelgrün übergeht.

Elaterinid. In den Früchten von Ecballium elaterium RICH., einer Cucurbitacee, kommt das Glucosid bzw. Glucosidgemisch Elaterinid vor, das von dem begleitenden Ferment Elaterase sehr leicht gespalten wird und dabei das schon lange bekannte Elaterin liefert.

Zur Darstellung des Elaterinids wird der Saft der Früchte rasch ausgepreßt und in starkem Alkohol aufgefangen, da das Glucosid sonst in wenigen Minuten hydrolysiert würde. Das Glucosid bleibt in Lösung, das Ferment wird niedergeschlagen. Nach Filtrieren wird die alkoholische Lösung eingedampft, der Rückstand mit Petroläther extrahiert und das Glucosid mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das Elaterinid als ein leicht gelb gefärbtes amorphes Pulver von sehr bitterem Geschmack zurück.

Elaterinid ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, wenig in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol und schmilzt unter siedendem Wasser.

Durch unvollständige Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther läßt sich Elaterinid in zwei Fraktionen zerlegen, die sich durch ungleiches Drehungsvermögen unterscheiden. Gegenüber Elaterase verhalten sich beide Fraktionen gleich, ebenso geben sie bei der Elementaranalyse ähnliche Werte, die mit der Formel $C_{34}H_{48}O_{12}$ ziemlich gut übereinstimmen.

Reaktionen. Aus der wäßrigen Lösung wird Elaterinid durch pulverförmiges Magnesiumsulfat niedergeschlagen. Im übrigen gibt es die gleichen Reaktionen, die weiter unten bei Elaterin beschrieben werden.

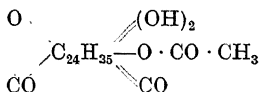
Spaltung. Durch Elaterase oder Emulsin in 1proz. wäßriger Lösung wird Elaterinid in Glucose und α-Elaterin gespalten. Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen einer amorphen, in Äther leicht löslichen und weiter einer in Äther unlöslichen, in Wasser schwer löslichen und in Alkohol leicht löslichen Substanz. Nach den neueren Anschauungen dürfte es sich bei der Elaterasespaltung um eine Emulsinspaltung handeln; wenigstens sind die Belege für die Existenz eines eignen Ferments Elaterase (59) gänzlich unzureichend.

Beim Erhitzen mit 3proz. Schwefelsäure wird Elaterinid in Glucose, Essigsäure, die bei der enzymatischen Spaltung erwähnte amorphe, in Äther wenig lösliche Substanz und einen Körper gespalten, der mit Anhydro-elateridin bezeichnet wurde.

Das bei der fermentativen Spaltung auftretende Elaterin krystallisiert in farblosen sechsseitigen Tafeln von bitterem Geschmack. In Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Chloroform und heißem Alkohol ist es leicht, in kaltem

Alkohol, Benzol und Äther schwer und in Wasser und Glycerin praktisch unlöslich.

Wasser erhält durch Elaterin trotz seiner geringen Löslichkeit einen bitteren Geschmack. Der Schmelzpunkt des Elaterins wird verschieden angegeben, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß Elaterin keine einheitliche Substanz ist. So geben SCHMIDT 220°, POLLAK 222—223°, HEMMELMAYR 225° und THOMS 232° an. Auch die Formel wird verschieden angegeben; nach ZWENGER hat es die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}O_5$, nach BERG $C_{28}H_{38}O_7$, nach HEMMELMAYR $C_{24}H_{34}O_6$ und nach THOMS $C_{22}H_{30}O_6$. Die Konstitution ist noch nicht näher erforscht; nach THOMS hat es vermutlich einen Naphthalinkern mit einer Aldehydgruppe und zwei Lactongruppen.

Nach F. B. POWER und C. W. MOORE (62) ist Elaterin nicht einheitlich, sondern kann durch Krystallisation aus Alkohol in mindestens zwei Verbindungen, die anscheinend isomer sind, getrennt werden. Das *α-Elaterin*, das in Alkohol schwer löslich ist, bildet hexagonale Prismen vom Schmelzpunkt 230°. $[\alpha]_D = -52{,}9°$. α-Elaterin ist physiologisch unwirksam. MOORE hat dafür die Formel

aufgestellt.

Das *β-Elaterin* ist im Misch-Elaterin in geringerer Menge vorhanden. Es bildet Tafeln vom Schmelzpunkt 190—195° und ist leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D = +13{,}9°$. β-Elaterin ist der physiologisch wirksame Bestandteil des käuflichen Elaterins.

Elaterin kann aus saurer wäßriger Lösung mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt werden, woraus man bei seiner Reinigung Nutzen ziehen kann.

Reaktionen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Elaterin mit gelblich brauner Farbe, die allmählich in Dunkelrot übergeht. Mit FRÖHDES Reagens[1] erfolgt erst grüne, später braune Färbung, mit Vanadinschwefelsäure Blaufärbung.

Ericolin. Aus Ledum palustre L., Rhododendron hirsutum und anderen Ericaceen ist ein braungelber klebriger harzartiger Stoff von bitterem Geschmack isoliert worden, der Ericolin genannt wurde und beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Zucker und Ericinol, $C_{10}H_{16}O_8$, gespalten werden soll. Die Existenz eines Glucosids Ericolin wird aber von mehreren Forschern (39, 64) bestritten. In neuerer Zeit versuchten E. FEYERTAG und J. ZELLNER (26) vergeblich, Ericolin aus Rhododendron hirsutum zu isolieren.

Erytaurin wurde von H. HÉRISSEY und L. BOURDIER (36) nach dem BOURQUELOTschen Verfahren in der kleinen Flockenblume (Tausendgüldenkraut, Erythraea centaurium PERS.) aufgefunden und daraus isoliert.

Zur Darstellung erschöpft man 1 kg der getrockneten, grob gepulverten Pflanze im Perkolator mit kaltem 80proz. Alkohol, bis 5 l Perkolat durchgelaufen sind, preßt ab, filtriert die ausgepreßte Flüssigkeit, vereinigt das Filtrat mit dem Perkolat, destilliert den Alkohol im Wasserbade ziemlich weit ab, filtriert den Rückstand und engt ihn im Vakuum zum dicken Extrakt ein. Man erschöpft den Extrakt zehnmal mit je 1 l feuchtem siedendem Essigester, dampft die vereinigten Auszüge zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 300 cm³ Wasser wieder auf, filtriert und schüttelt das Filtrat so lange mit Äther aus, bis der Äther sich

[1] 1 g Natriummolybdat (oder Ammoniummolybdat) in 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure.

nicht mehr färbt, verdünnt die wäßrige Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert wiederum und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne. Den Rückstand erschöpft man 4—5 mal mit je 250 cm^3 siedendem wasserfreiem Essigester, filtriert jeden Auszug in der Siedehitze in einem besonderen Kolben, gießt nach 24 stündigem Stehen die klare Flüssigkeit von den Abscheidungen, die sich in den beiden ersten Kolben besonders reichlich gebildet haben, ab und impft sie mit Erytaurinkrystallen. Erytaurinkrystalle gewinnt man, indem man die letztgenannten extraktartigen Abscheidungen in einem siedenden Gemisch aus gleichen Volumteilen 95 proz. Alkohol und Chloroform löst, die Lösungen erkalten läßt, nach 24 Stunden filtriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet.

Erytaurin bildet kleine farblose prismatische Krystalle von stark bitterem Geschmack und ist in Wasser, Alkohol und Essigester löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. $[\alpha]_D = -134{,}4^0$. Durch Emulsin wird Erytaurin unter Bildung von d-Glucose und einem gelblichen Niederschlag langsam hydrolysiert. Bei Anwendung der Darstellungsmethode von Swertiamarin auf Tausendgüldenkraut isolierten T. KARIYONE und Y. MATSUSHIMA (41) eine Substanz vom Schmelzpunkt 205—206°, die durch Emulsin in Erythrocentaurin und Zucker gespalten wird und mit dem Erytaurin von HÉRISSEY und BOURDIER identisch sein könnte.

Reaktionen. Erytaurin wird durch Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig + Ammoniak. Gegen Eisenchlorid ist es indifferent. Ein Gemisch von Ferricyankalium und Eisenchlorid wird durch Erytaurin gebläut. FEHLINGsche Lösung wird in der Siedehitze kaum merklich reduziert.

Erythrocentaurin ist ein glucosidischer Bitterstoff, der zuerst von MÉHU (56) aus der Gentianacee Erythrea centaurium PERS. isoliert wurde und später aus Erythrea chilensis PERS. und Sabbatia vulgaris PURSH. gewonnen wurde.

Es bildet farblose, neutral reagierende Krystalle vom Schmelzpunkt 136°, die sich im Sonnenlicht schnell rosa und rot färben. Im kalten Wasser ist Erythrocentaurin sehr wenig, in heißem Wasser leichter löslich. Ferner löst es sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und in fetten Ölen. Die wäßrige Lösung gibt mit Kaliumwismutjodid oder Jodlösung gelbe Fällungen, mit Gerbsäure eine weiße Fällung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Erythrocentaurin in eine zuckerartige, nicht süße Verbindung und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt, Erythrocentaurol, gespalten. Erythrocentaurol ist eine ölige Flüssigkeit, die sauer reagiert und Aldehyd- und Phenolcharakter zeigt. Von LENDRICH (49) wurde aus Erythrea centaurium ein Erythrocentaurin isoliert, das vermutlich mit dem von MÉHU nicht identisch ist. Es war eine kaum gefärbte terpentinartige Masse, die bei weiterem Trocknen glasartig wurde und die Zusammensetzung $(C_9H_{14}O_5)_x$ haben soll.

Gastrolobin ist ein in den letzten Jahrzehnten nicht mehr untersuchtes Glucosid unbekannter Konstitution, das von MÜLLER und RUMMEL (57) aus den Blättern und jungen Zweigen von Gastrolobium bilobum R. BR., einer Leguminose, isoliert worden war. Es wurde als weißes amorphes Pulver beschrieben, das sich in Wasser, Alkohol und Ammoniak löst und beim Kochen mit wäßrigen verdünnten Säuren leicht zersetzt wird.

Gentiacaulin (Gentiacaulosid) wurde von M. BRIDEL (12) nach der biochemischen Methode von BOURQUELOT in Gentiana acaulis L. nachgewiesen, durch Alkoholextraktion isoliert und unschwer krystallinisch gewonnen.

Gentiacaulin bildet goldgelbe Nadeln von süßlichem Geschmack. Es sintert bei 145° und zersetzt sich bei 155—160°. $[\alpha]_D = -63{,}8°$. In Wasser ist Gentiacaulin ziemlich löslich, in absolutem Alkohol schwer löslich. Gentiacaulin soll die Formel $C_{47}H_{60}O_{29}$ haben.

Bei der sauren Hydrolyse liefert Gentiacaulin als Spaltprodukte das Aglykon Gentiacauleol und äquimolekulare Mengen Glucose und Xylose. Bei der fermentativen Hydrolyse mit einem aus Monotropa hypopytis gewonnenen Ferment oder mit einem Ferment aus den Samen von Rhamnus utilis wird Gentiacaulin in Gentiacauleol und eine Xylosido-glucose gespalten, die mit Primverose (14) identisch sein dürfte. Das Emulsin der Mandeln wirkt auf Gentiacaulin nicht ein.

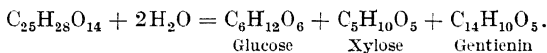
Gentiacauleol (Gentiacaulein) bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 173°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. In Äther löst es sich mit gelber, in verdünnter Natronlauge mit braungelber, in Ammoniak mit goldgelber Farbe. Gegen Schwefelsäure und nitrithaltige Salpetersäure verhält es sich wie das Glucosid.

Reaktionen. Festes Gentiacaulin wird durch konzentrierte Schwefelsäure lebhaft gelb, durch nitrithaltige Salpetersäure orangerot gefärbt. Die wäßrige Lösung wird durch Bleiessig gefällt, durch Eisenchloridlösung grün, durch nitrithaltige Salpetersäure orangerot gefärbt. Natronlauge und Ammoniak rufen ein Verblassen der goldgelben Farbe der wäßrigen Lösung hervor.

Gentiin wurde von G. TANRET (79) 1905 als ein Begleitglucosid des Gentiopikrins in Gentiana lutea L. aufgefunden. 100 g unreines Gentiopikrin enthalten weniger als 1 g Gentiin. Es krystallisiert aus siedendem 60proz. Alkohol in weißen mikroskopischen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{25}H_{28}O_{14}$. Schmelzpunkt 274—275°. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Gegenwart von Gentiopikrin aber etwas löslicher. $[\alpha]_D^{20} = +39{,}93°$.

Von konzentrierter Salpetersäure wird es mit grüner Farbe gelöst, mit Eisenchlorid färbt es sich schwärzlich grün. Natriumamalgam erzeugt eine rote Lösung.

Spaltung. Durch 15stündiges Erhitzen mit 4proz. Schwefelsäure bei 100° im Einschlußrohr wird Gentiin folgendermaßen gespalten:

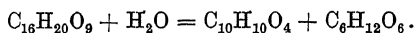
$$C_{25}H_{28}O_{14} + 2H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Xylose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Gentienin}}{C_{14}H_{10}O_5}.$$

Das Gentienin, $C_{14}H_{10}O_5$, krystallisiert aus siedendem 90proz. Alkohol in schwefelgelben Nadeln. Es beginnt bei 195° zu sublimieren und schmilzt bei 225°. Gentienin ist im Wasser unlöslich, in konzentrierter Salpetersäure mit gelber Farbe löslich.

Gentiopikrin wurde von KROMAYER (46) erstmalig beschrieben und ist der glucosidische Bitterstoff aus der Wurzel von Gentiana lutea L. Weiter kommt es in G. asclepiadea, G. cruciata, G. purpurea, G. pneumonanthe, in Chlora perfoliata usw. vor. In der Wurzel von G. lutea sind mindestens 2% enthalten.

Zur Darstellung werden die Enzianwurzeln möglichst in frischem Zustande mit 65proz. Alkohol extrahiert, der Auszug mit Wasser verdünnt und diese Lösung mit Essigester ausgeschüttelt. Die Essigesterlösung wird zum Sirup eingedampft, der an der Luft krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden in heißem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Gentiopikrin mit etwa 1% Gentiin, das an seiner Färbung mit Eisenchlorid zu erkennen ist (s. Gentiin), aus. Gereinigt wird mit Essigester, der 2% Wasser enthält.

Gentiopikrin bildet farblose, stark bitterschmeckende Nadeln. Es krystallisiert aus wäßrigen Lösungen mit Krystallwasser, und zwar binden 2 Mol. Gentiopikrin 1 Mol. Wasser; wasserfrei erhält man es aus absolutem Alkohol oder aus Essigsäureanhydrid. Das krystallwasserhaltige Produkt schmilzt bei 122°, gibt das Wasser dabei ab, wird wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 191°. Nach einer anderen Angabe schmilzt es bei 127—128°. $[\alpha]_D = -201{,}2^0$ (wasserfreie Substanz in wäßriger Lösung), nach anderer Angabe $[\alpha]_D^{22} = -197{,}6^0$. In Wasser ist Gentiopikrin leicht löslich, bei 15° löst es sich in 4 Teilen Wasser. In etwa dem gleichen Maße löst sich Gentiopikrin in alkoholisch wäßrigen Lösungen. In trockenem Essigester ist Gentiopikrin im Verhältnis 1 : 943 löslich, in mit Wasser gesättigtem Essigester bereits im Verhältnis 1 : 23, in der Siedehitze entsprechend 1 : 45 und 1 : 21. In Äther ist Gentiopikrin kaum löslich.

Spaltung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt Spaltung in Glucose und einen sekundär gebildeten harzartigen Körper. Emulsin hydrolysiert zu Gentiogenin und Glucose nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{20}O_9 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6 .$$

Gentiopikrin ist ein Lacton und bildet mit einigen Kationen Gentiopikrate (76), z. B. mit Kalium und Barium. Gentiopikrin reduziert FEHLINGsche Lösung.

Reaktionen. Gentiopikrin gibt mit Ammoniummolybdat und konzentrierter Schwefelsäure eine blaue, mit Zinkchlorid und konzentrierter Schwefelsäure eine rote, mit Uranacetat und Ammoniak eine orangegelbe Farbreaktion.

Gentiogenin, $C_{10}H_{10}O_4$, bildet mikroskopische, nicht bitterschmeckende Nadeln. Es schmilzt bei 185° unter Aufblähen und erstarrt sofort wieder. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in Essigester wenig, besser in Methylalkohol und wäßrigem Alkohol löslich. In Äther ist es unlöslich. Mit Essigsäureanhydrid und ein wenig Zinkchlorid gibt Gentiogenin ein Tetraacetat. Erhitzt man Gentiogenin mit Essigsäureanhydrid allein, so entsteht ein Äther $C_{20}H_{18}O_7$, schwefelgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 324—326°. Gentiogenin sättigt nach und nach 1 Mol. Kalilauge und reagiert dann gegen Phenolphthalein neutral, gegen Lackmus alkalisch. Löst man einige Milligramm Gentiogenin in 4—5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und versetzt die Lösung nach einigen Augenblicken tropfenweise mit Wasser, so entwickelt sich eine intensiv blaue Färbung, die auf Wasserzusatz nicht verschwindet. Die gleiche Reaktion zeigt auch der Äther, $C_{20}H_{18}O_7$.

Globularin ist ein glucosidischer Bitterstoff aus den Blättern von Globularia alypum L. und Globularia vulgaris L. Es ist seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt und wurde in den letzten Jahrzehnten nicht mehr chemisch untersucht.

Zur Darstellung wurden die Blätter zuerst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Äther und schließlich mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wurde in Wasser gelöst, mit Bleiacetat und Bleiessig gefällt und das entbleite Filtrat eingedampft.

Globularin bildet ein weißes amorphes Pulver, das in Wasser und in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist und sauer reagiert. Für das Globularin sind die Formeln $C_{30}H_{44}O_{14}$ und $C_{15}H_{20}O_8$ aufgestellt worden. Durch verdünnte Säuren wird es in Glucose und Globularetin gespalten.

Globularetin ist eine harzige Substanz, die in Kalilauge löslich ist. Beim Erhitzen dieser Lösung entsteht Zimtsäure. Zimtsäure soll auch in den Globularia-Arten vorkommen.

Physiologisch hat das Globularin auf das Herz und Nervensystem eine ähnliche Wirkung wie Coffein.

Glucobernsteinsäure. In den reifen Früchten von Ribes rubrum L. und Ribes grossularia L., sowie auch in Äpfeln, Pflaumen, Kirschen, Bananen usw. kommt ein bisher nicht isoliertes Glucosid Glucobernsteinsäure (19) vor, dessen Anwesenheit im Fruchtsaft dadurch festgestellt wurde, daß Jod unter Entfärbung aufgenommen wird. Hierbei entsteht ein Jodderivat, das in Monojodbernsteinsäure und Glucose gespalten werden kann.

Gratiolin ist ein Glucosid aus dem Kraute von Gratiola officinalis L.

Zur Darstellung wurde das gepulverte Kraut mit dem gleichen Gewicht 50proz. Alkohol und mit frischgefälltem pastenförmigen Bleihydroxyd gut durchgearbeitet. Das Bleihydroxyd führt den im Kraut vorhandenen gerbstoffartigen Körper in eine unlösliche gelbe Verbindung über. Das Gemisch wird in einem Perkolator mit 50proz. Alkohol erschöpft. Aus dem vom Alkohol befreiten Perkolat schied sich das Gratiolin nach einiger Zeit als grauer Bodensatz ab, der durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde.

Gratiolin, für das die Formel $C_{43}H_{70}O_{15}$ aufgestellt wurde, bildet feine seidenglänzende, bitterschmeckende Nadeln, die bei 222° zu sintern beginnen und bei 235—237° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe, die bald in Rosa und nach einigen Stunden in Kirschrot übergeht; die Lösung zeigt auch eine prachtvoll gelbe Fluorescenz.

Bei kurzem Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure tritt Spaltung in Glucose und Gratioligenin ein.

Gratioligenin, für das die Formel $C_{37}H_{60}O_{10}$ aufgestellt wurde, bildet lange Nadeln aus absolutem Alkohol, schmilzt bei 285° und ist ziemlich schwer in Wasser löslich, in Alkohol und Äther fast unlöslich.

Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure gibt es die gleiche Farbreaktion und noch stärkere Fluorescenz als Gratiolin.

Gratioligenin ist noch selbst ein Glucosid und zerfällt seinerseits bei fünfstündigem Kochen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Salzsäure in Glucose und Gratiogenin.

Gratiogenin, dem die Formel $C_{31}H_{50}O_5$ zugeschrieben wurde, krystallisiert aus absolutem Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 198°. Es ist löslich in Alkohol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es die gleiche Farbreaktion wie Gratiolin.

Grindelol ist das Glucosid aus dem Harz von Grindelia camporum GREENE, einer Compositacee. Es wurde früher für einen zweiwertigen Alkohol $C_{23}H_{26}O_2(OH)_2$ gehalten, gehört aber wahrscheinlich in die Gruppe der Phytosteroline, so daß die obige Formel nicht mehr aufrechterhalten werden kann.

Grindelol bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 256°, ist in Pyridin löslich und mit Anonol isomer.

Helianthemin oder **Helianthemumglucosid** wurde aus dem Kraute von Helianthemum annuum und Helianthemum canadense durch Extrahieren mit Alkohol, Verdampfen, Aufnehmen in Wasser und Ausschütteln mit Benzol gewonnen und bildet feine Nadeln. Es ist weder bei seiner Auffindung, die bereits über 40 Jahre zurückliegt, noch später näher untersucht worden.

Helleborein kommt neben Helleborin in den Wurzeln und Wurzelblättern von Helleborus niger und in bescheidener Menge in Helleborus viridis vor.

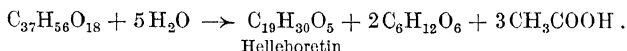
Zur Darstellung wird die zerkleinerte Wurzel zur Entfernung des Helleborins mit Äther, dann mit siedendem Wasser extrahiert. Nach Verdampfen des

Wassers wird der Extrakt mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt, filtriert und das Filtrat nach eintägigem Stehen zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung mit basischem Bleiacetat versetzt. Das Filtrat wird mit Natriumsulfat entbleit und die abfiltrierte Lösung so lange mit Tanninlösung versetzt, als noch eine Fällung hervorgerufen wird. Ein Überschuß an Tannin ist zu vermeiden. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag dekantiert und der Tanninniederschlag mit Alkohol verrührt und mit frischgefälltem Bleihydroxyd zersetzt. Das Bleitannat wird mit Alkohol ausgekocht, die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten abfiltriert und das Filtrat konzentriert. Nach dem Erkalten gießt man das Filtrat in viel Äther; das Helleborein scheidet sich dabei in weißen Flocken aus, die sich rasch zusammenballen. Gereinigt wird durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Äther, bis sich das Helleborein in krystallisierter Form abscheidet.

Helleborein krystallisiert aus absolutem Alkohol in fast farblosen Warzen, die sich aus feinen Nädelchen zusammensetzen und sich zu einem gelblichweißen Pulver zerreiben lassen und etwas hygroskopisch sind. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung bleibt das Helleborein in Form einer gelblichen harzartigen Masse zurück. Helleborein ist geruchlos, besitzt einen süßlichen Geschmack und reagiert kaum merklich sauer. Es ist leicht löslich in Wasser, Natronlauge, Methylalkohol, Alkohol, Eisessig und Pyridin, sehr wenig löslich in Isobutylalkohol und Amylalkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Aceton, Chloroform und Benzol. In wäßriger Lösung ist $[\alpha]_D = -2{,}8^0$. Helleborein besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; es bläht sich bei 120^0 auf und bräunt sich bei weiterem Erhitzen.

Reaktionen. Aus der wäßrigen Lösung wird Helleborein durch Ammoniumsulfat, durch Phosphormolybdänsäure oder durch Phosphorwolframsäure gefällt, durch Gerbsäure nur in konzentrierter Lösung. Helleborein besitzt nur geringes Reduktionsvermögen; FEHLINGsche Lösung wird auch in der Hitze nicht reduziert, siedende Goldchloridlösung wird durch Helleborein indigoblau gefärbt und dann zu Goldoxydul reduziert. NESSLERS Reagens gibt eine gelbe Farbreaktion, die nach kurzer Zeit in Orangerot umschlägt. Nach mehrstündigem Stehen fällt ein grauer Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit färbt sich zeisiggelb bis gelbgrün. Neutrale Kaliumpermanganatlösung wird in der Kälte entfärbt, fuchsinschweflige Säure in der Hitze gerötet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Helleborein mit rotbrauner Farbe, die allmählich in Violett übergeht.

Spaltung. Durch Alkalien wird aus Helleborein 1 Mol. Essigsäure abgespalten, ebenso durch Bromwasser schon bei Eistemperatur. Durch verdünnte Säuren wird Helleborein nur langsam hydrolysiert. Während bei den älteren Untersuchungen als Spaltprodukte nur Helleboretin und Glucose gefaßt wurden, stellte K. THAETER (74) außerdem Essigsäure als Spaltprodukt fest und formulierte die Hydrolyse folgendermaßen:

$$C_{37}H_{56}O_{18} + 5\,H_2O \rightarrow \underset{\text{Helleboretin}}{C_{19}H_{30}O_5} + 2\,C_6H_{12}O_6 + 3\,CH_3COOH\,.$$

E. SIEBURG (72) stellte als Spaltprodukte Essigsäure, Glucose, Arabinose und ein saures und ein neutrales Helleboretin fest und gibt an, daß sich die Flüssigkeit bei der Hydrolyse violett färbt. Auch die enzymatische Spaltung mit Takadiastase und Ricinuslipase soll nach SIEBURG im gleichen Sinn verlaufen.

Helleboretin. Das bei der sauren oder enzymatischen Hydrolyse entstandene Helleboretin konnte in ein in Essigester lösliches saures Helleboretin und ein in Essigester unlösliches neutrales Helleboretin getrennt werden. Das *saure Helleboretin* bildet ein gelbes klebriges Pulver, das in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Chloroform leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff schwieriger löslich ist. In Alkalilaugen löst es sich nur unvollständig.

Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich rotbraun, gegen Brom ist es beständig. Durch Salpetersäure wird es im Gegensatz zu Helleborein intensiv rotviolett gefärbt. Beim Erhitzen bläht es sich oberhalb 110⁰ auf, um dann allmählich zu schmelzen.

Bei der Kalischmelze lieferte es in geringer Menge eine Substanz, die die Reaktionen der Protocatechusäure ergibt. Bei der Zinkstaubdestillation wurde ein hellgelbes Öl undefinierter Zusammensetzung erhalten. Das *neutrale Helleboretin* bildet ein grünlichschwarzes Pulver, das nur in Alkohol und Eisessig löslich ist und sich oberhalb 200⁰ zersetzt.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure gibt es die gleichen Farbreaktionen wie das saure Helleboretin.

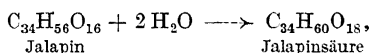
Jalapin (Scammonin) hat chemisch und physiologisch ganz gleiche Eigenschaften wie Convolvulin. Jedoch lassen beide Verbindungen sich leicht trennen: Aus der alkoholischen Lösung wird Convolvulin durch Äther gefällt, während das Jalapin gelöst bleibt. Jalapin wird isoliert aus den Wurzeln von Convolvulus scammonia L., Jalapa orizabensis und wahrscheinlich auch von Ipomoea simulans. Jalapin kommt ferner in der Droge Stipites jalapae (Jalapenstengel) vor. Früher bezeichnete man das aus der Jalapawurzel gewonnene Produkt mit Jalapin, das aus der Scammoniawurzel gewonnene mit Scammonin; die Identität beider Glucoside scheint außer Zweifel zu stehen.

Darstellung. Die Wurzel wird grobgepulvert und 3 Tage lang bei mäßiger Temperatur mit Alkohol maceriert. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung wird das Glucosid durch Wasserzusatz abgeschieden und durch Waschen mit Petroläther und wiederholte Fällung aus Alkohol weiter gereinigt (55).

Jalapin ist eine farblose, in dünnen Schichten durchscheinende amorphe Masse, die zu einem weißen Pulver verrieben werden kann. Schmelzpunkt 131⁰. Es ist leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, heißem Eisessig, Äther und Methylalkohol, wenig in Wasser, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind optisch aktiv, linksdrehend. Mit Schwefelsäure gibt Jalapin eine schön purpur- bis amarantrote Farbe.

Jalapin hat physiologisch gleiche Wirkungen wie Convolvulin; es wirkt purgierend, hämolytisch und ist ein Fischgift (32).

Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet das Jalapin unter Wasseraufnahme in Zucker und Jalapinolsäure $C_{16}H_{32}O_3$. Durch Alkalien oder Barytwasser soll Jalapin schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Jalapinsäure übergeführt werden, als deren Anhydrid es somit zu betrachten wäre:

$$\underset{\text{Jalapin}}{C_{34}H_{56}O_{16}} + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Jalapinsäure}}{C_{34}H_{60}O_{18}},$$

Nach KROMER (44) sollen dagegen beim Verseifen des Jalapins mit überschüssigem Bariumhydroxyd außer Jalapinsäure Methylessigsäure und α-Methyl-β-oxybuttersäure entstehen, welch letztere weiter in Wasser und Tiglinsäure zerfällt. Der Spaltzucker ist nach VOTOČEK und VONDRÁČEK (66) ein Gemisch: d-Glucose und Rhodeose wurden nachgewiesen, weitere Zucker vermutet. REQUIER hat auch eine Methyltetrose gefunden (66).

Jalapinsäure, $C_{49}H_{94}O_{25}$, bildet eine gelblich amorphe Masse, die bei 155 bis 156⁰ sintert und bei 208⁰ schmilzt. Sie ist linksdrehend, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und Petroläther schwer löslich. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Ipomsäure $C_{10}H_{18}O_4$, Kohlendioxyd und Isobuttersäure, mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ und Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3$. Ipomsäure ist isomer mit Sebacinsäure. Jalapinsäure gibt mit Barytwasser Verbindungen noch nicht definierter Natur. Durch Bleiessig wird Jalapinsäure gefällt. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Jalapin gespalten

in Zucker und Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$. Jalapinolsäure bildet kleine weiße Krystallnadeln, die zu Büscheln vereinigt sind und bei 65,5—66,5° schmelzen. Y. ASAHINA und I. YAOI (3) haben der Jalapinolsäure auf Grund ihrer Untersuchungen die Struktur $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHOH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$, zuerteilt, die von L. A. DAVIES und R. ADAMS (22) mittels Synthese bestätigt werden konnte. Natürliche Jalapinolsäure ist rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +0{,}79°$ (63), (3,5518 g in 20 cm³ der Lösung in Chloroform).

Linotoxin. Aus dem Gelblein, Linum neomexicanum, wurde von W. W. EGGLETON, O. F. BLACK und J. W. KELLY (24a) als ein giftiger Bestandteil ein Harz isoliert, das als ein stickstoffreies Glucosid charakterisiert werden konnte und als Linotoxin bezeichnet wurde. Linotoxin ist in den organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser von 20° weniger löslich.

Loganin, Meliatin. Loganin ist das Glucosid aus dem Fruchtmus der Brechnuß (Strychnos nux vomica), das von DUSTAN und SHORT (23) isoliert wurde, und dem die Bruttoformel $C_{25}H_{34}O_{14}$ oder $C_{25}H_{36}O_{14}$ zugeschrieben war (vgl. unten). Nach L. ROSENTHALNER (69) hat es die Elementarzusammensetzung C = 51,7 % und H = 6,73 %. Aus Wasser bildet es Prismen, aus Essigäther lange Nadeln. F = 223—224°. $[\alpha]_D = -82{,}8°$.

Reaktionen. Mit Bleiessig oder Tannin gibt es keinen Niederschlag. Durch Einwirkung von Emulsin wird Glucose frei und die Flüssigkeit färbt sich blaugrün. Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure gibt Loganin Violettfärbung, beim Überschichten auf konzentrierte Schwefelsäure entsteht purpurfarbene Ringbildung; beim Umschütteln wird die Flüssigkeit rötlich und fluoresciert blau.

Nach L. ROSENTHALER ist Loganin identisch mit dem Meliatin (Meliathin), das M. BRIDEL (10) aus dem Wasserklee (Menyanthes trifoliata) isoliert hatte. BRIDEL gibt die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_9$ an und den enzymolytischen Reduktionskoeffizienten 240.

Darstellung. 23 kg frisches Kraut von Menyanthes trifoliata werden mit siedendem Alkohol extrahiert, der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, der sirupöse Rückstand mit starkem Alkohol versetzt, die Flüssigkeit abdekantiert und eingedampft. Der Rückstand wird mit 95proz. Alkohol ausgezogen, die Lösung wieder eingedampft und der nun erhaltene Rückstand mit Aceton erschöpft. Dieser Auszug wird eingeengt, der Rückstand in Wasser gelöst, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die letzte Reinigung erfolgt durch Krystallisieren aus Wasser, Aceton, absolutem Alkohol und Wasser.

Meliantin bildet wasserfreie, farblose und geruchlose, bitterschmeckende Krystalle, kleine sphärisch gruppierte Nadeln aus absolutem Alkohol, kleine Einzelkrystalle aus Aceton, lange biegsame an Coffein erinnernde Nadeln aus Essigäther, ziemlich voluminöse prismatische Krystalle aus Wasser. Bei Zimmertemperatur lösen 100 g Wasser 10 g Meliatin, 100 g absoluter Alkohol 0,56 g, 100 g Aceton 0,24 g, 100 g trockener Essigäther 0,07 g, 100 g siedendes Wasser 50 g. $[\alpha]_D = -82°$.

Meliatin reduziert FEHLINGsche Lösung auch in der Wärme nicht. Bei der Hydrolyse mit Emulsion entsteht neben d-Glucose ein gelbes Öl, das in wäßriger Lösung Lackmuspapier rötet, mit Eisen-3-chlorid keine Färbung erzeugt, FEHLINGsche Lösung in der Siedehitze reduziert und linksdrehend ist. Durch Erhitzen mit dem gleichen Volumen 10proz. Schwefelsäure auf 100° im Einschlußrohr scheidet das Spaltungsprodukt einen schwarzen Niederschlag ab, nimmt einen schwachen, angenehmen Geruch an und wird rechtsdrehend; das Reduktions-

vermögen nimmt dabei etwas ab. Barytwasser ist in der Kälte ohne Einfluß auf das Meliatin.

Für Meliatin wird die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_9$ angegeben. Die enzymolytische Reduktionszahl ist 240.

Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß manche Eigenschaften des Meliatins an das Aucubin erinnern. Möglicherweise besteht eine gewisse Verwandtschaft.

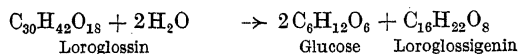
Loroglossin (Loroglossosid) wurde von E. BOURQUELOT und M. BRIDEL (7a) bei Anwendung des biochemischen Verfahrens als emulsin-spaltbares Glucosid in zahlreichen Orchideenarten aufgefunden und aus dem oberirdischen Pflanzenmaterial von Loroglossum hircinum RICH. isoliert. P. DELAUNEY (22a) isolierte das Glucosid im besonderen aus Orchis Simia LAM., Ophrys aranifera HUDS., Cephalanthera grandiflora BABINGT., Ophrys apifera HUDS., Orchis bifolia L., Epipactis latifolia ALL., E. atrorubens HOFFM., Ophrys muscifera HUDS., Orchis pyramidalis L., O. conopsea L., O. purpurea HUDS., O. Morio L., O. maculata L., O. latifolia L., O. mascula L. und O. militaris HUDS. C. CHARAUX und P. DELAUNEY (21a) konnten Loroglossin noch aus Listera ovata R. BR. und Epipactis palustris CRANTZ isolieren. Nach P. DELAUNEY (22b) ist es sehr wahrscheinlich, daß Loroglossin weiter in Goodyera R. BR., Limodorum abortivum SW., Spiranthes autumnalis RICH. und Orchis ustulata L. vorkommt.

Für die Darstellung von Loroglossin sind im Schrifttum mehrere Verfahren beschrieben, von denen hier nur eins angeführt sei. Das Pflanzenmaterial wird mit Alkohol extrahiert, der alkoholische Auszug eingedampft und der Rückstand in der gleichen Menge warmen Wassers gelöst, die Lösung mit dem zehnfachen Volumen 90proz. Alkohol versetzt, der Niederschlag abgetrennt und das Filtrat nach 24stündigem Stehen unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird mindestens achtmal mit je 500 cm^3 Essigester ausgekocht, die Auszüge zur Trockne gedampft und der Rückstand in 125 cm^3 warmen Wassers gelöst. Die stark gefärbte Lösung wird durch Ausschütteln mit Äther von den färbenden Bestandteilen befreit. Der durch abermaliges Eindampfen erhaltene Rückstand wird in 100 cm^3 95proz. Alkohol gelöst und die Lösung nach 24 Stunden durch fraktionierte Fällung mit Äther von Verunreinigungen befreit. Aus der alkoholisch-ätherischen Lösung wird das Loroglossin durch Krystallisation erhalten.

Loroglossin bildet lange farblose Nadeln von stark bitterem Geschmack, die lufttrocken 6,26 % Krystallwasser enthalten, das unter vermindertem Druck bei 50° abgegeben wird. Es sintert bei 133,5° (korr.) und wird bei 143,5° (korr.) durchsichtig. In wäßriger Lösung ist Loroglossin linksdrehend. In der Literatur sind für 12 Loroglossinpräparate aus den verschiedensten Pflanzen für die spezifische Drehung in wäßriger Lösung Werte zwischen —41,50° und —43,0° angegeben. Für ein Präparat, das im Vakuum bei 50° vom Krystallwasser befreit war, wurde $[\alpha]_D = -45{,}65°$ (0,4016 g Substanz in 20 cm^3 Wasser) gefunden. Für die methylalkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -34{,}05°$ für die wasserhaltige, —36,3 für die wasserfreie Substanz angegeben. Loroglossin ist in Alkohol und Wasser leicht, in Äther und Essigester sehr wenig löslich. Wäßrige Lösungen haben die Eigenschaft, beim Schütteln stark zu schäumen. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Bleiessig erzeugt in wäßrigen Lösungen keine Fällung. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Loroglossin in der Kälte eine johannisbeerrote Farbreaktion. Mit Kaliumbichromat in Schwefelsäure gibt Loroglossin zuerst eine rote, nach einigen Augenblicken eine gelbliche Färbung, und es entwickelt sich ein Geruch, der stark an Valeriansäure erinnert. FRÖHDEs

Reagens[1] gibt eine blauviolette Färbung, die bald über Violettrot nach Rot umschlägt. Salpetersäure löst Loroglossin in der Kälte farblos, beim Erwärmen treten nitrose Dämpfe auf. Setzt man zu dieser Lösung einen Überschuß von Kaliumhydroxyd, so entsteht eine intensive goldgelbe Färbung.

Durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Emulsineinwirkung wird Loroglossin in 2 Mole Glucose und Loroglossigenin gespalten. Nach M. BRIDEL und P. DELAUNEY (18b) verläuft die Spaltung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Loroglossin}}{C_{30}H_{42}O_{18}} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{Glucose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Loroglossigenin}}{C_{16}H_{22}O_8}$$

Während Loroglossigenin bei der Säurehydrolyse nicht krystallisiert erhalten werden kann, da es durch die Säure mehr oder weniger angegriffen wird, läßt es sich bei der fermentativen Spaltung mit Emulsin krystallisiert fassen.

Loroglossigenin bildet farnkrautartig verzweigte Krystalle vom Schmelzpunkt 77°, die angenehm nach Heu riechen. Es ist sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, wenig löslich in Petroläther. Auch in heißem Wasser ist Loroglossigenin löslich; durch wäßrige 5proz. Natronlauge wird es leicht in der Kälte gelöst. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Festes Loroglossigenin gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche johannisbeerrote Färbung wie Loroglossin. FEHLINGsche Lösung wird von Loroglossigenin nicht reduziert.

Glucosid aus Makabuhay, Tinospora rumphii BOERLAGE. Die auf den Philippinen weit verbreitete Pflanze Tinospora rumphii BOERLAGE, ein Weinrebengewächs, enthält einen Bitterstoff (53) glucosidischer Natur. Er bildet ein weißes, anscheinend krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 154—155°, ist löslich in Alkohol, langsam löslich in Wasser zu einer opalisierenden Flüssigkeit, im übrigen aber schwer löslich. Die alkoholische Lösung ist neutral gegen Lackmus und linksdrehend. Die Lösung in Schwefelsäure ist braun, Lösungen in anderen Säuren sind farblos. Das Glucosid reduziert FEHLINGsche Lösung erst nach Behandlung mit Säuren. Es enthält 41,15 % C und 11,67 % H und ist stickstofffrei. Die Produkte der sauren Hydrolyse riechen aromatisch und liefern Glucosazon.

Monotropein. Eine Anzahl Pflanzen zeigen die Erscheinung, sich beim Trocknen oder bei Verletzungen schwarz zu färben. Man führte diese Erscheinung auf einen Gehalt an Aucubin zurück, das nach Zerstörung der Zellwände durch die pflanzlichen Enzyme hydrolysiert werden sollte. So glaubten einige Forscher bei dieser Erscheinung ohne weiteres auf einen Aucubingehalt schließen zu dürfen. Eben diese Erscheinung zeigt auch der Fichtenspargel (Monotropa hypopitys L., eine chlorophyllose Pflanze. M. BRIDEL (11) isolierte daraus den Stoff, der die Schwärzung hervorruft; es handelte sich dabei um ein vorher nicht bekanntes Glucosid, das Monotropein.

Monotropein krystallisiert in farblosen und geruchlosen Prismen, die einen ziemlich sauren Geschmack haben und Lackmus röten. Bei 160° beginnt sich Monotropein zu bräunen und schmilzt bei 174—175° scharf unter weiterer Zersetzung. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Monotropein ist löslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol und unlöslich in Essigester. In wäßriger Lösung zersetzt es Natriumbicarbonat, wobei reichlich Kohlensäure entwickelt wird. $[\alpha]_D = -130{,}44°$ in wäßriger Lösung. Der enzymolytische Reduktionskoeffizient ist 215.

[1] Siehe S. 1199.

Von 3proz. Schwefelsäure wird Monotropein bei Wasserbadtemperatur hydrolysiert. Es bildet sich dabei ein schwarzer Niederschlag wie bei der Hydrolyse von Aucubin. Im Gegensatz zur Aucubinhydrolyse tritt kein aromatischer Geruch auf. Auch mittels Emulsin wird Monotropein gespalten. Die Lösung färbt sich sehr schnell blau und ist tiefer gefärbt als FEHLINGsche Lösung. Dann schlägt die Farbe nach violett um, und ein reichlicher blauer Niederschlag fällt aus. Bleilösungen fällen den blauen Farbstoff so quantitativ aus, daß die Lösung dadurch entfärbt wird.

Zur Gewinnung des Monotropeins wurde das Pflanzenmaterial mit siedendem Alkohol ausgezogen, und zwar konnten aus 5200 g Pflanzenmaterial 2 g reines krystallisiertes Monotropein gewonnen werden. Nach A. GORIS (29) ist noch zu klären, ob das Monotropein in der Pflanze bereits als solches oder in Form einer komplizierteren Verbindung vorliegt. Die Spaltung von reinem Monotropein mit Emulsin erfolgt nämlich schon in 12 Stunden und ist nach 3 Tagen beendet, während sich das Monotropein in den pflanzlichen Extrakten nicht so schnell spalten läßt. Demnach könnte Monotropein bereits ein fermentatives Spaltungsprodukt sein.

Von dem in der gleichen Pflanze vorkommenden Glucosid, Monotropitosid (Salicylsäuremethylester-primverosid) kann Monotropein leicht getrennt (13) werden. Monotropein bleibt beim Ausziehen des in Alkohol und Wasser löslichen, in Äther unlöslichen Extraktes mit siedendem wasserhaltigen Essigester zurück, während das Monotropitosid in Lösung geht.

Orobanchin (Orobanchosid). Orobanchin oder Orobanchosid wurde von M. BRIDEL und C. CHARAUX (16) aus den frischen Knollen von Orobanche rapum THUILL. gewonnen. Zur Darstellung wurden die frischen Knollen mit kochendem 95proz. Alkohol erschöpft, der Alkohol abgedampft und der Krystallbrei an der Luft getrocknet. Die Krystalle wurden mit der gleichen Gewichtsmenge kochendem Wasser aufgenommen und das Orobanchin mit wasserhaltigem Essigester in der Hitze extrahiert. Nach dem Verdampfen des Essigesters verblieb ein gelblicher Rückstand, der mit der zweifachen Menge kochenden Wassers aufgenommen wurde. Beim Abkühlen krystallisierte das Glucosid aus und wurde durch Umlösen in Wasser gereinigt.

Das aus Wasser krystallisierte und an der Luft getrocknete Orobanchin bildet bitterschmeckende Prismen, die im Vakuum bei 50° 10,7% Wasser abgeben. Es schmilzt unscharf bei 160°. $[\alpha]_D = -66,2^0$ für die an der Luft getrocknete Substanz, $-74,2^0$ für die wasserfreie Substanz. In Alkalien und in Ammoniak ist Orobanchin mit gelbbrauner Farbe löslich. In gesättigter Bicarbonatlösung löst es sich mit gelber Farbe, ohne daß Kohlensäure entwickelt wird. Eisenchlorid erteilt der wäßrigen Orobanchinlösung eine grüne Farbe, die auf Zusatz von Sodalösung bläulich wird. Durch Bleilösungen wird Orobanchin aus der Lösung gefällt; der entstehende Niederschlag ist citronengelb. Orobanchin wirkt reduzierend, 1 g zeigt das gleiche Reduktionsvermögen wie 0,120 g Glucose.

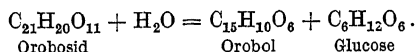
Durch 3proz. Schwefelsäure wird Orobanchin bei 105° in Rhamnose, Glucose und Kaffeegerbsäure gespalten. Beim Kochen mit 10proz. Kalilauge wird Orobanchin zersetzt und liefert 24,35% Kaffeesäure, die leicht in reinem Zustand isoliert werden kann. Der Saft von Russula delica erzeugt in Orobanchinlösungen ein unlösliches braunes amorphes Oxydationsprodukt. Emulsin und das Ferment aus den Körnern von Rhamnus utilis spalten Orobanchinlösungen selbst bei 8tägiger Einwirkung nicht. Wäßrige Orobanchinlösung fällt Emulsin aus seiner wässerigen Lösung aus.

Im Gegensatz zu Beobachtungen bei anderen Pflanzenglucosiden soll die Schwärzung von Orobanchin führenden Pflanzen ohne Spaltung des Glucosids verlaufen.

Orobosid, $C_{21}H_{20}O_{11}$, Mol.-Gew. 448, wurde von M. BRIDEL und C. CHARAUX (18) mittels der BOURQUELOTschen biochemischen Methode in Orobus tuberosus aufgefunden und untersucht.

Orobosid krystallisiert aus 40proz. Alkohol in mikroskopischen Prismen von hellgelber Farbe, die bei 220—221° schmelzen. Orobosid ist in Wasser nur sehr wenig löslich (1 g in ca. 10 l Wasser) und dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach links. Das Drehungsvermögen wurde in Pyridinlösung bestimmt. $[\alpha]_D = -61,29^0$, $[\alpha]_{5461} = -76,62^0$ (für wasserfreie Substanz).

Die Spaltung mit Mineralsäuren oder Emulsin verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Orobosid}}{C_{21}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Orobol}}{C_{15}H_{10}O_6} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Infolge der geringen Wasserlöslichkeit des Glucosids verläuft die Emulsinspaltung außerordentlich langsam, bei 30° werden in 79 Tagen 90% des Orobosids gespalten. Das Aglucon Orobol krystallisiert aus 50proz. Essigsäure in hellgelben, gekrümmten Nadeln. Es schmilzt bei 270,5° und ist optisch inaktiv. Orobol enthält keine Methoxylgruppen. Seinen Eigenschaften nach dürfte es sich um ein Tetraoxyflavon $C_{15}H_6O_2(OH)_4$ handeln. Die leichte Oxydierbarkeit spricht dafür, daß sich wenigstens zwei Hydroxyle in Orthostellung befinden dürften.

Polydatosid wurde von M. BRIDEL und C. BÉGUIN (15) aus der frischen Wurzel von Polygonum cuspidatum SIEB. et ZUCC. gewonnen. Zur Auffindung bedienten sich die Forscher der biochemischen Methode zur Untersuchung hydrolysierbarer Glucoside mittels Rhamnodiastase.

Zur Darstellung wurde die frische Wurzel mit Alkohol gekocht, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und filtriert. Es wurde so viel Wasser verwendet, daß auf je 1000 g Wurzelmaterial 1000 cm³ Filtrat erhalten wurden. Beim Stehen krystallisierte das rohe Polydatosid mit gelber Farbe aus und wurde aus einem Gemisch von Aceton und Äther und schließlich aus Wasser umkrystallisiert.

Polydatosid wird als weißcremefarbenes Pulver erhalten, das aus sehr kleinen farblosen Blättchen besteht. F. = 153—154°. Bei 100° gibt es leicht 11,38% Wasser ab. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -57,9^0$ für die wasserhaltige und $-65,35^0$ für die wasserfreie Substanz. Bei Zimmertemperatur ist das Glucosid in Wasser kaum löslich. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert.

Beim Kochen mit 5proz. Schwefelsäure wird Polydatosid in einen ausfallenden, in Wasser unlöslichen Stoff, in einen in Lösung bleibenden ätherlöslichen Stoff und Glucose gespalten. Bei der Spaltung mit Rhamnodiastase wird außer einem reduzierenden Zucker ein weißliches krystallisiertes Produkt, Polydatogenol, erhalten.

Aus Äther krystallisiert Polydatogenol in farblosen Blättchen, die ohne zu schmelzen bei 245—250° unter teilweiser Verkohlung sublimieren. Setzt man zu einer ätherischen Polydatogenollösung verdünnte Ammoniaklösung, so färbt sich die Ammoniaklösung sofort gelb und wird nach einigen Stunden rot.

Reaktionen des Polydatosids und des Polydatogenols. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben beide Stoffe eine carminrote, dann orangefarbene Lösung, die auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure in Olivgrün umschlägt und später hellorange wird. Mit konzentrierter Salpetersäure geben sie eine schwärzlichgrüne Lösung, die auf Zusatz von Wasser

olivgrün und dann braun wird. In konzentrierter Salzsäure lösen sich beide orangegelb; die Lösung wird später hellgelb. Mit verdünnter Kalilauge entstehen rosafarbige Lösungen, mit Eisenchlorid in Alkohol gelbe Lösungen. Von Bleiessig wird Polydatosid aus seiner alkoholischen Lösung gefällt.

Polydatosid soll mit dem aus der gleichen Pflanze isolierten Polygonin nicht identisch sein.

Rabelaisin ist ein in der Rinde von Rabelaisia philippinensis vorkommendes Glucosid. Es ist der wirksame Bestandteil des Pfeilgifts, das von den Negritos auf den Philippinen aus dem wäßrigen Auszug der Rinde gewonnen wird.

Zur Darstellung wird der wäßrige Auszug eingeengt, mit neutralem und basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Chloroform ausgezogen. Aus Chloroform krystallisiert Rabelaisin in feinen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind.

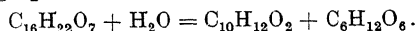
Die wäßrige Lösung trübt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und reduziert dann FEHLINGsche Lösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Rabelaisin eine braune, mit Schwefelsäure und Thymol eine rote Färbung.

Rabelaisin ist ein starkes Herzgift. 0,8 mg rufen bei Fröschen systolischen Herzstillstand hervor. Warmblüter vertragen eine weit größere Dosis.

Rhododendrin. Das Rhododendrin und sein Aglucon Rhododendrol wurden von K. ARCHANGELSKI (1) aus den Blättern der Ericacee Rhododendron chrysanthum PALL. isoliert, in denen außerdem das Glucosid Ericolin und der nichtglucosidische Bitterstoff Andromedotoxin festgestellt sind.

Zur Darstellung wurde der wäßrige Auszug der getrockneten Blätter mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Rhododendrol und Ericolin gehen in den Äther über, während Andromedotoxin und Rhododendrin in der wäßrigen Lösung zurückbleiben. Nach dem Einengen der wäßrigen Flüssigkeit scheidet sich das Rhododendrin allmählich krystallinisch ab und wird aus Wasser umkrystallisiert.

Rhododendrin ist farblos, schmeckt bitter und schmilzt bei 187°. Es ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schwer in Äther und Chloroform. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird Rhododendrin in Rhododendrol und einen reduzierenden Zucker, dessen Osazon bei 194—195° schmilzt, gespalten:

$$C_{16}H_{22}O_7 + H_2O = C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Das Aglucon des Rhododendrins, das Rhododendrol, kann außer durch Spaltung auch aus der bei der Darstellung des Glucosids anfallenden ätherischen Lösung erhalten werden. Die ätherische Lösung wird mit Kalilauge und Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Rhododendrol aus Wasser umkrystallisiert. Rhododendrol krystallisiert in langen farblosen Nadeln oder feinen Krystallplättchen, schmilzt bei 80° und sublimiert unzersetzt. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem.

Beim Erhitzen von Rhododendrol mit Salpetersäure tritt Rotfärbung auf, die auf Zusatz von Alkali nach Gelb umschlägt.

Auf Frösche wirkt Rhododendrol ähnlich wie Campher, bei Warmblütern ruft es keine Vergiftungserscheinungen hervor; es scheint im Harn mit Glucuronsäure gepaart zur Ausscheidung zu kommen.

Rhododendrin zeigt keine physiologische Wirksamkeit.

Sabbatin ist das Glucosid aus der Wurzel von Sabbatia Ellioti STEUD., ein amorphes bräunliches Pulver, das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Eine

Formel wurde nicht aufgestellt. Sabbatin wird medizinisch bei Dyspepsie, Helminthin, Menstruationsstörungen, intermittierenden Fiebern (Malaria) und bei Schwächezuständen nach Infektionskrankheiten in Dosen von 0,01—0,02 g verwendet.

Salipurposid. In den Zweigen und der Rinde der Purpurweide, Salix purpurea L., kommt außer dem lange bekannten Salicin ein weiteres Glucosid vor, das von seinen Entdeckern C. CHARAUX und M. RABATÉ (21b) nach dem biochemischen Verfahren aufgefunden und Salipurposid genannt wurde.

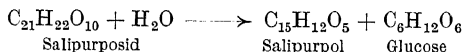
Zur Darstellung wurde 1 kg Rinde mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 1 l heißem Wasser aufgenommen und die noch lauwarme Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung schied allmählich Krystalle von Salipurposid ab. Das Rohprodukt wurde aus Wasser, aus 60proz. Alkohol und wieder aus Wasser umkrystallisiert, wobei beachtet wurde, die Lösung nicht unnötig lange auf der Kochtemperatur zu halten. Die Ausbeute an Salipurposid betrug 1,4% der verwendeten frischen Rinde.

Salipurposid bildet cremeweiße, lange, seidige, geschmack- und geruchlose Nadeln, die im Vakuum 5,69% Krystallwasser abgeben. Oberhalb 100° verändert sich Salipurposid. Auf dem MAQUENNE-Bock schmilzt es scharf bei 227°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. Ein Teil Salipurposid löst sich in 50 Teilen kochendem Wasser, dagegen kaum in kaltem Wasser. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sich Salipurposid mit gelboranger Farbe. Für ein Präparat mit 4,85% Krystallwasser ist das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -109,7^0$ in einer Lösung von 95proz. Alkohol. Für das wasserfreie Salipurposid errechnet sich $[\alpha]_D = -116,9^0$. Salipurposid ist stickstoffrei. FEHLINGsche Lösung wird durch Salipurposid nicht reduziert. Eisen-3-chlorid gibt eine hellbraune Farbreaktion.

Durch Emulsin wird Salipurposid langsam, durch kochende 5proz. Schwefelsäure in wenigen Stunden weitgehend gespalten. Als Spaltprodukte wurden 42,5% d-Glucose (krystallisiert erhalten) und 62,44% Salipurpol gefaßt.

Salipurpol bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 256,5°, die in Äther und Alkohol leicht, in Wasser unlöslich sind. In Alkalien löst sich Salipurpol unter Gelbfärbung. Mit Eisenchlorid gibt es eine intensive rotviolette Färbung.

Auf Grund der Elementaranalysen von Glucosid und Aglucon stellen CHARAUX und RABATÉ folgende Hydrolysengleichung auf:

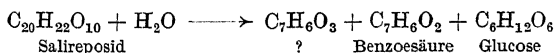
$$\underset{\text{Salipurposid}}{C_{21}H_{22}O_{10}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Salipurpol}}{C_{15}H_{12}O_5} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Aus der erwähnten Formel berechnen sich für das krystallwasserhaltige Glucosid $1^1/_2$ Mol Krystallwasser.

Salireposid. Aus der Rinde der Weidenart Salix repens L., in der das bekannte Glucosid Salicin vorkommt, konnte N. WATTIEZ (83a) ein weiteres Glucosid, das Salireposid, isolieren, das als die Muttersubstanz des Weidenschwarz angesehen werden darf. Zur Darstellung wurde die Rinde mit 70proz. Alkohol extrahiert, die Lösung bis zur Entfernung des Alkohols eingedampft und ausgeäthert. Bei achttägigem Stehen der Ätherlösung schieden sich kleine, aus Nädelchen bestehende Kugeln von rohem Salireposid aus.

Salireposid krystallisiert in farblosen, seidigen Nadeln, die bei 110° 3,46% Wasser abgeben, das sie an der Luft wieder aufnehmen. Das krystallwasserhaltige Salireposid schmilzt bei 156—157°, wird wieder fest und schmilzt dann von neuem bei 206°. Es ist geruchlos, schmeckt deutlich bitter und löst sich in kaltem Alkohol und in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und heißem

Alkohol und Essigester und Natriumhydroxydlösungen leicht. In Äther ist Salireposid praktisch unlöslich, in Aceton und Pyridin sehr leicht löslich. In Pyridin-Aceton-Lösung ist $[\alpha]_D = -36,8^0$ für die wasserfreie Substanz. Salireposid reduziert FEHLINGsche Lösung nicht.

Hydrolyse. Durch Kochen mit 3proz. Schwefelsäure wird Salireposid in 5 Stunden hydrolysiert. Die klare Lösung wurde nach 20 Minuten grün und schied allmählich einen dunklen Niederschlag ab; Niederschlag und Flüssigkeit wurden mit Äther ausgezogen; die ätherische Lösung lieferte Benzoesäure. Die wäßrige Lösung enthielt 42,64% d-Glucose, die isoliert werden konnte. Auch durch Emulsin wurde Salireposid bei 37° unter Bildung eines amorphen braunen Niederschlages gespalten. Nach 27 Tagen enthielt die Hydrolysenflüssigkeit außer d-Glucose noch ein weiteres reduzierendes Produkt, das bei der Säurehydrolyse offenbar polymerisiert wird und dann nicht mehr reduziert. Mit Äther wurde wieder Benzoesäure isoliert. Die wäßrige Flüssigkeit reduzierte in der Wärme FEHLINGsche Lösung, gab mit Ammoniak eine rotbraune Färbung und beim Erhitzen mit dem gleichen Volumen 6proz. Schwefelsäure auf 100° zuerst eine Grünfärbung und schließlich einen schwarzen Niederschlag. Salireposid wird also bei der Hydrolyse in d-Glucose, Benzoesäure und ein Phenol gespalten und erinnert somit an das Populin, mit dem es jedoch nicht identisch ist. Auf Grund der Elementaranalysen und des Glucosegehalts stellt WATTIEZ folgende Hydrolysenformel auf:

$$\underset{\text{Salireposid}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + H_2O \longrightarrow \underset{?}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Reaktionen. Salireposid gibt in schwefelsaurer Lösung eine hellbraune Farbreaktion, die auf Zusatz von Salpetersäure orange wird und schwach grün fluoresciert. Die Lösung von Salireposid in Salpetersäure ist gelb, die Lösung in Salzsäure ist farblos und wird auf Zusatz von Nitrit orangerot. Eine Lösung von 0,01 g Salireposid in 5 cm³ 3proz. alkoholischer Salzsäure wird nach 3 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbad kirschrot. Mit Eisenchlorid gibt Salireposid eine blaue Farbreaktion.

Scabiosin. Aus der Wurzel von Scabiosa succina L., einer Dipsacacee, die früher viel als Volksmittel gegen Lungenkrankheiten und gegen Krätze verwendet wurde, konnten E. BOURQUELOT und M. BRIDEL (7b) das Glucosid Scabiosin isolieren. Von N. WATTIEZ (83b) wurde festgestellt, daß Scabiosin auch in den Blättern dieser Pflanze und in den Wurzeln und Blättern von Dipsacus arvensis vorkommt. Die chlorophyllhaltigen Teile beider Pflanzen enthalten außer dem Scabiosin noch β-Methylglucosid.

Scabiosin stellt ein farbloses amorphes Pulver dar, daß in Wasser, heißem Alkohol und Aceton leicht löslich ist. In wäßriger Lösung ist $[\alpha]_D = -106,5^0$. Die wäßrige Lösung reduziert FEHLINGsche Lösung so gut wie nicht. Der enzymolytische Reduktionskoeffizient beträgt 190. Durch verdünnte Schwefelsäure oder Emulsin wird Scabiosin in Glucose und einen gelbroten, in Wasser löslichen Körper gespalten.

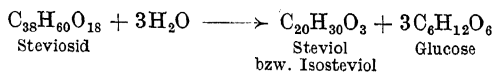
Steviosid. Die Blätter von Kaà-hê-é (Stevia rebaudiana BERTONI), einer kleinen, in Paraguay heimischen Compositacee, enthalten ein zuckerhaltiges Prinzip, das von DIETERICH (22c) als *Eupatorin* und *Rebaudin*, von BERTONI als *Stevin* bezeichnet wurde. Dieses Prinzip wurde neuerdings von M. BRIDEL und R. LAVIEILLE (18d) in reiner Form isoliert, als Steviosid bezeichnet und eingehend untersucht.

Zur Darstellung wurden die Blätter mit kochendem 70proz. Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen

und mit Bleiessig versetzt. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Blei entfernt und die Lösung nach Filtration zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, um Salze und organische Verunreinigungen abzuscheiden. Die Lösung wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand wieder in Methylalkohol gelöst und das Steviosid aus der methylalkoholischen Lösung durch Äther gefällt. Nach mehrmaligem Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Äther wurde Steviosid krystallin. Zur letzten Reinigung wurde Steviosid aus Methylalkohol und schließlich aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus 1 kg trockenen Blättern wurden 60 g Steviosid erhalten.

Steviosid bildet ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes farbloses und geruchloses Pulver, das in sehr kleiner Menge etwa 300 mal so süß wie Rohrzucker ist, in etwas größerer Menge bitter schmeckt. Auf dem MAQUENNE-Block schmilzt Steviosid bei 238—239°. Steviosid ist an der Luft haltbar, nur ändert es je nach den Luftfeuchtigkeitsbedingungen seinen Wassergehalt. Der Wassergehalt von im Vakuum bei 50° getrocknetem Steviosid schwankte zwischen 5,85 und 8,52%. Steviosid ist leicht in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in feuchtem Essigester löslich und in Äther, Chloroform und Petroläther unlöslich. Es reduziert FEHLINGsche Lösung nur schwach; 1 g wasserfreies Steviosid hat das gleiche Reduktionsvermögen wie 0,03 g Glucose. In wäßriger Lösung ist das spezifische Drehungsvermögen für die wasserfreie Substanz $[\alpha]_D = -31{,}8^0$. Wäßrige Steviosidlösungen schäumen stark beim Bewegen. Die 0,5 proz. wäßrige Steviosidlösung scheidet nach einigen Stunden verfilzte Nadeln eines Hydrats ab, das 10,43% Wasser enthält, bei 228—229° schmilzt und $[\alpha]_D = -28{,}77^0$, auf die wasserfreie Substanz umgerechnet —32,1° zeigt.

Emulsin, Hefe- und sonstige Fermentpräparate spalten Steviosid nicht, wohl aber der Verdauungssaft der Weinbergschnecke (Helix pomatica) bei mehrtägiger Einwirkung. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnte das Aglucon Steviol und d-Glucose in krystallisierter Form isoliert werden. *Steviol*, $C_{20}H_{30}O_3$, bildet feine lange Nadeln, die im Vakuum bei 50—55° 9,15% Wasser abgeben und dann bei 217° schmelzen. Für die wasserfreie Substanz in 95 proz. Alkohol ist $[\alpha]_D = -94{,}66^0$. In Ammoniak ist Steviol leicht löslich; die ammoniakalische Lösung gibt auf Zusatz geringer Mengen Alkalilauge gelatinöse Niederschläge. Steviol, das in absolutem Alkohcl gelöst ist, verbraucht in Gegenwart von Phthalein Kalilauge im Verhälnis 56 KOH: 310,7 Steviol. Durch Eindampfen erhält man aus der Titrationslösung ein krystallisiertes Kaliumsalz, dessen wäßrige Lösung mit Alkalilauge wieder den obenerwähnten gelatinösen Niederschlag gibt. Die wäßrige Kaliumsalzlösung zersetzt sich beim Einleiten von Kohlendioxyd unter Abscheidung von krystallisiertem Steviol. Steviol dürfte demnach keine Carbonsäure, sondern ein Phenol sein. Kocht man eine alkoholische Steviollösung mehrere Stunden mit 5 proz. Schwefelsäure, so lagert sich Steviol in ein Isomeres, das *Isosteviol* um. Isosteviol entsteht neben Glucose auch bei der Spaltung des Steviosids mit 5 proz. Schwefelsäure. *Isosteviol*, $C_{20}H_{30}O_3$, bildet krystallwasserfreie, mikroskopische rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 234°. $[\alpha]_D = -78{,}24^0$ in alkoholischer Lösung, —70,60° in verdünnter Ammoniaklösung. In den Löslichkeiten gleicht Isosteviol dem Steviol. Isosteviol bildet ebenfalls ein Kaliumsalz. Da bei der Spaltung von Steviosid 66,7% Glucose und 40,38% Aglucon auftreten, schreiben BRIDEL und LAVIEILLE dem Steviosid die Formel $C_{38}H_{60}O_{18}$ zu und stellen folgende Spaltungsgleichung auf:

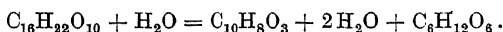
$$\underset{\text{Steviosid}}{C_{38}H_{60}O_{18}} + 3H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{Steviol}\\ \text{bzw. Isosteviol}}}{C_{20}H_{30}O_3} + \underset{\text{Glucose}}{3C_6H_{12}O_6}$$

Im Steviosid dürfte demnach ein Glucosid vorliegen, das drei Glucosereste enthält. Da Steviosid selbst in wäßriger Lösung neutral reagiert, ist das sauer reagierende Hydroxyl des Steviols im Steviosid mit Glucose besetzt. Nach BRIDEL und LAVIEILLE ist es sehr wahrscheinlich, daß die drei Glucosemoleküle in Form eines Trisaccharids an das Steviol gebunden sind.

Reaktionen. Steviosidlösungen geben mit kalter, rascher mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine Gelbfärbung, die in Rot, Violettbraun und schließlich in Violett übergeht. In Eisessig gibt Steviosid mit etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine goldgelbe Färbung. Bromwasser, Natronlauge, Ammoniak, Eisenchlorid reagieren mit Steviosid nicht in erkennbarer Weise.

Swertiamarin wurde von T. KARIYONE und Y. MATSUSHIMA (42) aus dem japanischen Chirettagras, Swertia japonica MAKINO isoliert.

Die Droge wird unter Zusatz von Calciumcarbonat mit heißem Alkohol ausgezogen, der Extrakt im Vakuum konzentriert, der Rückstand mit Wasser erschöpft, die abfiltrierte Lösung mit Bleiessig versetzt, filtriert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand mit heißem Essigester extrahiert. Beim Abkühlen dieses Extrakts in Kältemischung fällt ein gelber Niederschlag, der nach mehrmaligem Umfällen aus Essigester farblos wird. Swertiamarin kann durch Lösen des amorphen Produktes in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform (1 : 1) unter Zusatz von wenig Äther und $^1/_2$jährigem Stehen in stäbchenförmigen Krystallen erhalten werden.

Es schmilzt bei 113—114°, nachdem es gegen 50° gesintert ist. $[\alpha]_D^{13} = -126{,}9^0$ in Wasser. Bei der Hydrolyse mit Emulsin spaltet sich Swertiamarin in Erythrocentaurin und Glucose:

$$C_{16}H_{22}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_3 + 2\,H_2O + C_6H_{12}O_6\,.$$

Erythrocentaurin soll nach MÉHU die Zusammensetzung $C_{27}H_{24}O_8$ besitzen und bei 136° schmelzen. Jedoch gelang es KARIYONE und MATSUSHIMA aus dem nordamerikanischen Tausendgüldenkraut (Erythrea centaurium) ein Erythrocentaurin von der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$ und vom Schmelzpunkt 141° zu gewinnen.

Bei Anwendung der Darstellungsmethode des Swertiamarins auf das Tausendgüldenkraut wird eine Substanz vom Schmelzpunkt 205—207° erhalten, die durch Emulsin in Erythrocentaurin und Zucker gespalten wird und mit dem Erytaurin von HÉRISSEY und BOURDIER (36) identisch sein könnte.

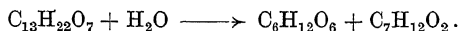
Taxicatin ist das Glucosid aus den Nadeln und Zweigen der Eibe, Taxus baccata, das von C. LEFEBVRE (48a) nach dem BOURQUELOTschen Verfahren als ein neues Glucosid aufgefunden und isoliert wurde.

Zur Darstellung nach LEFEBVRE kocht man 8 kg frische Zweige 20 Minuten mit 26 l Wasser unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat aus, preßt ab und verrührt den Preßrückstand mit 10 l siedendem Wasser, preßt wieder ab und engt die vereinigten Flüssigkeiten im Vakuum in Gegenwart von Calciumcarbonat zum Extrakt ein. Man zieht den Extrakt zehnmal mit 1500 cm³ neutralem Essigester in der Siedehitze aus, engt die Auszüge auf etwa 300 cm³ ein, entfernt die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle vom Schmelzpunkt 56—57° durch Filtration, dampft das sirupöse Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand zur Vertreibung der letzten Essigesterspuren mit wenig 95 proz. Alkohol auf und dampft wieder zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit 2500 cm³ Wasser. Das Glucosid geht in Lösung, während noch Reste des bei 56—57° schmelzenden Körpers zurückbleiben. Man filtriert, versetzt das

Filtrat mit 700 cm³ Bleiessig, filtriert wieder, gibt 170 cm³ Ammoniak zu, verteilt den Niederschlag in 1000 cm³ Wasser und zersetzt ihn mit 10 proz. Schwefelsäure, filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne. Den Rückstand kocht man fünfmal mit je 400 cm³ siedendem neutralen wasserfreien Essigester aus, dampft das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand mit 100 cm³ 95 proz. Alkohol auf, dampft von neuem ein und überläßt den Rückstand der Krystallisation. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Rohprodukt (8,5 g) zerreibt man zur Reinigung dreimal mit je 20 cm³ Äther und krystallisiert es wiederholt aus Alkohol und schließlich aus Wasser um.

Die Taxuszweige sind im Winter am glucosidreichsten, während der Triebzeit im Frühjahr ist der Glucosidgehalt am geringsten. Das Taxicatin, dem Lefebvre die Formel $C_{13}H_{22}O_7$ zuschrieb, krystallisiert aus 95 proz. Alkohol wasserfrei, aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Nadeln von schwach bitterem Geschmack. Die beiden Mole Krystallwasser werden erst bei 100° völlig abgegeben. Die krystallwasserhaltige Substanz schmilzt bei 168° (korr.), die krystallwasserfreie bei 169—170° (korr.). In wäßriger Lösung ist $[\alpha]_D = -72{,}9^0$ (0,4230 g Substanz in 50 cm³ Wasser). Taxicatin ist bei 20° in 59 Teilen Wasser löslich; in Alkohol und Essigester ist es ziemlich löslich, in Äther und Chloroform unlöslich. Der enzymolytische Reduktionskoeffizient ist 296.

Durch dreistündiges Erhitzen mit 2 proz. Schwefelsäure im Einschlußrohr auf dem Wasserbade oder durch Emulsin wird Taxicatin in 1 Mol. Glucose und 1 Mol. eines nicht krystallisierten Aglucons $C_7H_{12}O_2$ gespalten:

$$C_{13}H_{22}O_7 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_7H_{12}O_2 .$$

Das Aglucon $C_7H_{12}O_2$ ist in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich und in Äther, Essigester und Chloroform leicht löslich.

Reaktionen. Taxicatin gibt mit 1 Tropfen Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, sofort eine intensive Blaufärbung. Das Aglucon wird unter gleichen Bedingungen lebhaft violett gefärbt. Mit Natriumhypochlorit und mit Eisenchlorid gibt Taxicatin keine Reaktion; das Aglucon gibt mit Natriumhypochlorit eine gelbe, mit Eisenchlorid eine violette Farbreaktion.

Thelephiin oder **Sedumglucosid** wurde von M. Bridel und L. Guignard (18c) aus den Blattstengeln und Wurzeln von Sedum Thelephium L., einer Crassulacee, isoliert. Thelephiin konnte nach langwieriger Reinigung in nahezu reinem Zustand in Form eines amorphen Produktes erhalten werden, das in Wasser und in Chloroform löslich ist. In wäßriger Lösung ist das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28{,}6^0$. Das Reduktionsvermögen von 1 g Glucosid entspricht dem von 0,103 g Glucose. Durch 3 proz. Schwefelsäure wird Thelephiin bei 105° im Einschlußrohr in Glucose und ein rötliches Öl gespalten, das sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Beim Öffnen des Einschlußrohrs tritt ein aromatischer Geruch auf, der an Eucalyptol oder Terpineol erinnert. Läßt man Emulsin auf Thelephiin langsam einwirken, so fällt rasch ein weißer, perlmutterartiger Niederschlag und gleichzeitig verbreitet sich ein angenehmer Geruch, der an Geraniol erinnert. Auch bei der fermentativen Spaltung sammeln sich auf der Oberfläche der Spaltungsflüssigkeit Öltröpfchen an, die ätherlöslich sind.

Turpethin ist ein in den letzten Jahrzehnten nicht mehr untersuchtes Glucosid aus dem Turpethharz, dem von H. Spirgatis (73a) die Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$ zugeschrieben wurde und das in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften große Übereinstimmung mit dem Jalapin zeigt.

Zur Darstellung wurden die Wurzeln von Ipomoea turpethum R. BR., einer Convolvulacee, mit kaltem Wasser erschöpft, getrocknet, grob geschnitten und dann mehreremals mit Alkohol ausgezogen. Die bräunlichgefärbten alkoholischen Auszüge werden vereinigt, mit Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt und mit Tierkohle behandelt, der Alkohol abgezogen und das Harz mit Wasser gefällt. Das Harz enthält außer dem Turpethin noch zwei weitere Glucoside, das α- und β-Turpethein. Die Abtrennung des Turpethins erreicht man durch Behandlung mit Äther; das Turpethin ist ätherunlöslich, während α- und β-Turpethein ätherlöslich sind. Das Turpethin wird durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt.

Turpethin bildet eine amorphe, farb- und geruchlose Masse, die bei 100° dunkelgelb, bei 120° braun wird und bei 154° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und Eisessig. Turpethin ist linksdrehend. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Turpethin eine rote Färbung. In Ätzalkali-, Alkalicarbonatlösungen und Barytwasser löst sich Turpethin unter Übergang in Turpethinsäure. Außerdem entstehen hierbei noch eine gelbe einbasische Säure $C_{10}H_{18}O_4$, Methylcrotonsäure und geringe Mengen einer anderen Säure, wahrscheinlich Methyl-äthyl-essigsäure. Salpetersäure oxydiert Turpethin zu Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure; Kaliumpermanganat oxydiert zu Oxalsäure, Isobuttersäure und Turpetholsäure. Durch verdünnte Mineralsäuren wird Turpethin nach SPIRGATIS in Zucker und Turpetholsäure, $C_{16}H_{32}O_4$, nach KROMER (45a) in Turpethol (= Anhydrid der Turpetholsäure), Isobuttersäure und eine dickflüssige Säure $C_{15}H_{28}O_5$ gespalten.

Turpetholsäure ist eine einbasische Säure der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_4$, die in mikroskopischen, blendend weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 70,5—71° krystallisiert und leicht in Alkohol, schwer in Äther löslich ist. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Das Anhydrid der Turpetholsäure vom Schmelzpunkt 87,5°, das Turpethol $C_{16}H_{30}O_3$, geht leicht unter Wasseraufnahme wieder in Turpetholsäure über.

Turpethinsäure (s. oben) bildet eine amorphe, gelbliche Masse von säuerlich bitterem Geschmack, die bei 168° schmilzt, leicht löslich in Wasser und Alkohol und unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol ist. Die Salze der Turpethinsäure sind fast alle leicht löslich.

α- und β-Turpethein sind die ätherlöslichen Glucoside des Turpethharzes, die bei der Turpethindarstellung (vgl. dort) durch Behandlung mit absolutem Äther aus dem Harz abgetrennt werden. Der ätherlösliche Teil des Harzes wird durch Behandlung mit Petroläther in das in Petroläther leicht lösliche α-Turpethein und das in Petroläther schwer lösliche β-Turpethein zerlegt.

α-Turpethein kann durch Barytwasser gelöst werden und liefert bei der Hydrolyse die nicht flüchtige Oxyfettsäure $C_{16}H_{32}O_3$, die isomer bzw. identisch mit Jalapinsäure, Ipomeolsäure und Tampicolsäure ist, und eine Fettsäure der C_5-Reihe, wahrscheinlich eine Valeriansäure. Als Zuckerkomponente wurde Rhamnose festgestellt.

β-Turpethein liefert bei der Hydrolyse eine nicht flüchtige Fettsäure, eine flüchtige Fettsäure und als Zuckerkomponenten Rhodeose und Glucose.

Ulexosid wurde von M. BRIDEL und C. BÉGUIN (15a) aus den frischen Blüten des Stechginsters (Ulex europaeus L.) gewonnen. Die Forscher bedienten sich zur Auffindung des biochemischen Verfahrens von M. BRIDEL und C. CHARAUX, das dem Verfahren von BOURQUELOT nachgebildet ist und mit Rhamnodiastase arbeitet.

Zur Darstellung wurden die Blüten mit siedendem Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft, der wäßrige Rückstand mit Äther behandelt, um einen öligen Begleitstoff zu entfernen, und dann unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingeengt. Im Verlauf von 9 Monaten krystallisierte das Ulexosid aus. Es wurde aus Wasser, 30proz. und schließlich 70proz. Alkohol umkrystallisiert.

Ulexosid bildet mikroskopisch kleine, quadratische weißgraue Blättchen, die im Vakuum bei 50° 4,46% Wasser abgeben und bei 247° schmelzen. Für die aus 70proz. Alkohol umkrystallisierte und in 70proz. Alkohol gelöste Substanz ist $[\alpha]_D = -51{,}9°$. In Wasser ist Ulexosid unlöslich, in verdünnter Natronlauge löst es sich leicht mit gelber Farbe, die rasch über Hellrot nach Blaurot umschlägt. Diese Reaktion erinnert an Rhamnicosid (17), die Muttersubstanz des Chinagrüns oder Locao. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt das Glucosid den für Methylpentosen charakteristischen Geruch nach Methylfurfurol.

Durch Rhamnodiastase wird Ulexosid in noch nicht näher untersuchten Zucker und ein cremeweißes krystallinisches Pulver, das Ulexogenol, gespalten. Ulexogenol schmilzt bei 261° und ist in Wasser unlöslich. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht mit gelber Farbe, die über Rot nach Grün umschlägt.

Unedosid. Aus den frischen Zweigen und Blättern des Sandbeerbaumes, Unedo edulis HG. und LINK, isolierten M. BRIDEL und C. BOURDOUIL (15b) in einer maximalen Ausbeute von 0,1‰ ein krystallisiertes Glucosid Unedosid.

Zur Darstellung wurden die frischen Blätter 20 Minuten in 80proz. Alkohol gekocht, zerkleinert, der Brei mit Alkohol erschöpft und die vereinigten alkoholischen Auszüge eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat behandelt. Nach Abtrennen des Niederschlages wurde das Filtrat entbleit und im Vakuum zur Trockne gedampft. Dem Rückstand wurde das Glucosid durch Behandlung mit einer Acetonlösung, die 10% Wasser enthielt, entzogen. Der Acetonauszug wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Aceton, das 7% Wasser enthielt, ausgekocht. Aus der erkalteten Lösung krystallisierte das Glucosid in länglichen, zu Rosetten angeordneten Prismen von bitterem Geschmack. Schmelzpunkt 225,5°. In 95proz. Alkohol und Aceton ist Unedosid ziemlich löslich, in Essigester unlöslich. Wasser von Zimmertemperatur nimmt etwa 3% Unedosid auf; die wäßrige Lösung reagiert neutral. In wäßriger Lösung ist $[\alpha]_D = -112{,}4°$, $[\alpha]_{5461} = -133{,}9°$.

Unedosid zeige starkes Reduktionsvermögen, 1 g Glucosid entspricht in seinem Reduktionsvermögen 0,853 g Glucose.

Bei der Hydrolyse mit 3proz. Schwefelsäure entsteht neben reduzierenden Zuckern (wahrscheinlich Glucose) ein schwarzer Niederschlag, der durch Zersetzung des Aglucons zustande kommt. Das Aglucon *Unedol* läßt sich durch fermentative Spaltung von Unedosid mit Emulsin und Ausschütteln mit Äther gewinnen. Unedol ist krystallisiert; die Krystalle färben sich leicht rotbraun, zeigen saure Reaktion und haben einen unangenehm adstringierenden Geschmack. In wäßriger Lösung geben sie mit Eisenchlorid eine bläuliche Farbreaktion.

Reaktionen. Unedosid löst sich in konzentrierter Salzsäure farblos und gibt auf Zusatz von Natriumhypochlorit eine gelbe Farbreaktion. Eisenchlorid gibt keine Farbreaktion. Durch ammoniakalische Silbernitratlösung wird Unedosid in der Kälte nicht reduziert, wohl aber durch alkalische Kupfersulfatlösung in der Hitze.

Verbenalin, $C_{17}H_{25}O_{10}$, wurde von L. BOURDIER (7) nach dem biochemischen Verfahren von BOURQUELOT in Verbena officinalis L. aufgefunden und daraus isoliert. Es findet sich in allen Teilen der Pflanze, besonders reichlich in den Blütenständen.

Zur Darstellung werden die Blütenstände mit siedendem 90proz. Alkohol bei Gegenwart von etwas Calciumcarbonat gekocht, der Auszug zum Extrakt eingeengt und mit wasserhaltigem Essigester ausgekocht. Dieser Auszug wird zur Trockne gedampft, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit Essigester ausgekocht und die Auskochung eingedampft. Zur Ersparung organischer Lösungsmittel kann der Auszug des Pflanzenmaterials durch Fällen mit Erdalkali- oder Schwermetallsalzen (67) von der Hauptmenge der Ballaststoffe befreit werden. Das Glucosid wird dann mit Ammoniak und Bleiessig aus dem Filtrat gefällt, der erhaltene Niederschlag entbleit. Die wäßrige Lösung enthält das Glucosid; sie wird unter vermindertem Druck eingeengt und aus dem Rückstand das Glucosid mit Essigester abgeschieden.

Verbenalin krystallisiert in farblosen, sehr bitterschmeckenden Nadeln vom Schmelzpunkt 178°. Bei 18° lösen 100 g Lösungsmittel: Wasser 21 g, absoluter Alkohol 1,1 g, Methylalkohol 4,1 g, wasserfreier Essigester 0,4 g und Aceton 0,9 g. In Äther und Chloroform ist Verbenalin unlöslich. $[\alpha]_D = -180,3^0$ in wäßriger Lösung. Verbenalin reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, FEHLINGsche Lösung nur in der Wärme.

Emulsin oder heiße verdünnte Schwefelsäure spalten in Glucose und einen hellgelben amorphen Körper. Das amorphe Produkt ist in absolutem Alkohol und in Äther löslich, in kaltem Wasser wenig löslich; leicht löst es sich in verdünnten Sodalösungen. Seine wäßrige Lösung rötet Lackmus selbst nach längerer Behandlung mit Calciumcarbonat und gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Der amorphe Spaltkörper reduziert stark FEHLINGsche Lösung und gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin eine gelbbraune krystallinische Verbindung.[1]

Reaktionen des Verbenalins Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Verbenalin schwarzbraun gefärbt, ebenso beim Erhitzen seiner Lösung mit etwas Salzsäure und Kaliumchlorat.

Die wäßrige Lösung des Glucosids wird weder durch neutrales noch durch basisches Bleiacetat gefällt. Verbenalin bildet mit essigsaurem Phenylhydrazin einen roten, aus mikroskopischen Sphärokrystallen bestehenden Niederschlag, mit Hydroxylamin eine krystallinische in Wasser unlösliche Verbindung, die sich ohne zu schmelzen bei 155° zersetzt.

Bei Fröschen verursacht Verbenalin Schleimabsonderung, Krämpfe und endlich vollständige Lähmung. Es beschleunigt die Blutgerinnung.

Vernonin ist ein glucosidischer Bitterstoff aus der Compositacee Vernonia nigritiana OLIV. et HIER., der die Formel $C_{10}H_{24}O_7$ haben soll. Zur Darstellung extrahiert man die Wurzel zuerst mit Chloroform, dann mit kochendem Alkohol. Der alkoholische Extrakt wird unter Zusatz von Calciumhydroxyd getrocknet und die gepulverte Masse mit Alkohol erschöpft. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand durch Lösen in Wasser, Alkohol und Aceton unter Anwendung von Tierkohle gereinigt.

Vernonin ist ein amorphes, etwas hygroskopisches weißes Pulver, das sich in Wasser, Äther und Chloroform löst. Die wäßrige Lösung ist schwach gelb gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe, die in Violett übergeht. Bei der Hydrolyse spaltet sich Vernonin in Glucose und einen harzartigen Körper, der die Formel $C_4H_{10}O_3$ haben soll.

Auf Tauben und Frösche hat Vernonin die gleiche Wirkung wie Digitalin, nur etwas schwächer.

Viburnid wurde aus den Blättern der Caprifoliacee Viburnum sambucinum REIN. var. subserratum als eine amorphe, in Äther leicht lösliche Substanz erhalten, die nicht näher beschrieben wurde.

Villosin ist ein Glucosid unbekannter Konstitution aus der Wurzelrinde von Rubus villosus. Zur Darstellung wurde das alkoholische Perkolat der Rinde mit Ferrihydroxyd maceriert, das Filtrat destilliert, filtriert, mit Äther gemischt und zur Krystallisation stehengelassen.

Villosin bildet seidenglänzende bitterschmeckende Nadeln vom Schmelzpunkt 173—175°, ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Amylalkohol, schwer in Wasser, kaum in Äther und unlöslich in Chloroform. Durch verdünnte Säuren oder auch schon bei längerem Kochen mit Wasser wird Villosin in Zucker und Villosinsäure gespalten. Villosinsäure scheidet sich als ein harzartiger Körper aus, kann aber aus Äther krystallinisch erhalten werden.

Vincetoxin wurde von TANRET (78) aus der Asclepiadacee Cynanchum Vincetoxicum in einer wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Modifikation isoliert. K. KUBLER (47) erhielt bei der Untersuchung der Wurzeln dieser Pflanze lediglich wasserlösliches Vincetoxin.

Zur Darstellung wurde das Pflanzenmaterial mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Kochsalz gefällt, der Niederschlag in Chloroform gelöst, mit Tierkohle behandelt und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, mit Äther gefällt und mit Wasser behandelt. Die wasserlösliche Modifikation soll beim Schütteln in das Wasser gehen, die wasserunlösliche im Ätheralkohol zurückbleiben.

Das wasserlösliche Vincetoxin ist ein hellgelbes Pulver von stark bitterem Geschmack, das sich nach TANRET bei 130° zersetzt. Nach KUBLER, der das Glucosid nach der beim Condurangin beschriebenen Methode reinigte, bleibt es beim Erhitzen im Capillarrohr bis 146° unverändert und zersetzt sich bei 182° unter Gasentwicklung. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, und unlöslich in Äther. Von vielen Salzen wird es aus der Lösung gefällt. In 1proz. wäßriger Lösung dreht es nach KUBLER 1,5° nach links. TANRET gibt $[\alpha]_D = -50^0$ an. KUBLER schreibt ihm die Bruttoformel $C_{50}H_{82}O_{20}$ zu. Im Molekül sollen 4 Methoxylgruppen enthalten sein. Durch 5proz. Schwefelsäure wird dieses Vincetoxin in 1 Mol. Glucose und ein in Wasser unlösliches Produkt gespalten. Dabei soll ein intensiver aromatischer Geruch auftreten. Das unlösliche Produkt liefert bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge keine Zimtsäure.

Das von TANRET beschriebene, in Wasser unlösliche Vincetoxin schmilzt bei 59°. Es ist unlöslich in Alkohol und in Wasser. Bei gleichzeitiger Anwesenheit des löslichen Vincetoxins ist es jedoch auch in Wasser löslich. Bei der Spaltung soll es einen amorphen Körper und Glucose liefern.

Vincetoxin zeigt gewisse Analogien mit Condurangin.

Xylostein wurde aus den Beeren von Lonicera Xylosteum L. gewonnen. Zur Darstellung wurden die Früchte mit Alkohol erschöpft, die alkoholische Lösung mit Kalkmilch digeriert, filtriert und der Alkohol aus dem Filtrat abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther behandelt, der ätherische Extrakt vom Äther befreit, mit Wasser ausgekocht und mit Tierkohle behandelt. Beim Stehen krystallisierte das Glucosid in farblosen, bei 100° schmelzenden Nadeln aus. Es löst sich leicht in siedendem Wasser, in Äther und in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser.

Zizyphid. Mit Zizyphid wurde ein Glucosid aus einer nicht näher bestimmten Zizyphusart (Rhamnacee) bezeichnet. Zizyphid wurde nicht näher beschrieben.

Literatur.

(*1*) ARCHANGELSKI, K.: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**, 313 (1901). — (*2*) ASAHINA, Y., u. M. AKUSU: Journ. Pharm. Soc. Jap. **1925**, Nr. 523, 1. — (*3*) ASAHINA, Y., u. I. YAOI: Ebenda **1925**, Nr. 523, 5.

(*4*) BERGMANN, M., u. G. MICHALIS: Ber. **60**, 935 (1927). — (*5*) BERTOLO, P.: Giorn. di Chim. Ind. ed Appl. **5**, 391 (1923). — (*6*) BOSMAN, L. P.: Journ. Chem. Soc. **121**, 969 (1922). — (*7*) BOURDIER: Arch. der Pharm. **246**, 272 (1908). — (*7a*) BOURQUELOT, E., u. M. BRIDEL: Compt. rend. **168**, 701 (1919). — (*7b*) Ebenda **170**, 486 (1920). — (*8*) BOURQUELOT, E., u. H. HÉRISSEY: Compt. rend. **134**, 1441 (1902); **138**, 1114 (1904); Ann. Chim. phys. [8] **4**, 289 (1905). — (*9*) Compt. rend. **170**, 1545 (1920). — (*10*) BRIDEL, M.: Ebenda **152**, 1694 (1911). — (*11*) Ebenda **176**, 1742 (1923). — (*12*) Journ. Pharm. et Chim. [7] **8**, 241 (1913). — (*13*) Ebenda [7] **29**, 96 (1924). — (*14*) Ebenda [8] **1**, 371 (1925). — (*15*) BRIDEL, M., u. C. BÉGUIN: Compt. rend. **182**, 157 (1926). — (*15a*) Ebenda **183**, 75 (1926). — (*15b*) BRIDEL, M., u. C. BOURDOUIL: Journ. Pharm. et Chim. [8] **12**, 241 (1930). — (*16*) BRIDEL, M., u. C. CHARAUX: Compt. rend. **178**, 1839 (1924). — (*17*) Ebenda **180**, 1047 (1925). — (*18*) Ebenda **190**, 202, 387 (1930). — (*18a*) BRIDEL, M., u. A. CRAMER: Ebenda **193**, 748 (1931). — (*18b*) BRIDEL, M., u. P. DELAUNEY: Ebenda **177**, 776 (1923). — (*18c*) BRIDEL, M., u. L. GUIGNARD: Ebenda **174**, 186 (1922). — (*18d*) BRIDEL, M., u. R. LAVIEILLE: Ebenda **192**, 1123 (1931); Bull. Soc. Chim. biol. **13**, 604 (1931); Compt. rend. **193**, 72 (1931); Journ. Pharmac. Chim. [8] **14**, 321 (1931). — (*19*) BRUNNER, H., u. E. CHUARD: Ber. **19**, 595 (1886).

(*20*) CADET DES GASSICOURT: Journ. Pharm. et Chim. **3**, 495. — (*21*) CHAMPENOIS, G.: Compt. rend. **133**, 885 (1901). — (*21a*) CHARAUX, C., u. P. DELAUNEY: Ebenda **180**, 1770 (1925). — (*21b*) CHARAUX, C., u. M. RABATÉ: Ebenda **192**, 1478 (1931).

(*22*) DAVIES, L. A., u. R. ADAMS: Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1749 (1928). — (*22a*) DELAUNEY, P.: Compt. rend. **171**, 435 (1920); **176**, 598 (1923). — (*22b*) Ebenda **180**, 224 (1925). — (*22c*) DIETERICH: Pharm. Zentralhalle **50**, 435, 458 (1909). — (*23*) DUSTAN u. SHORT: Pharm. Journ. [3] **14**, 1025. — (*24*) DUYSTER, M.: Pharm. Weekblad **60**, 777 (1923).

(*24a*) EGGLETON, W. W., O. F. BLACK u. J. W. KELLY: Journ. Agricult. Research **41**, 715 (1930). — (*25*) EIJKMAN: Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**, 201 (1883).

(*25a*) FANTL, P., u. S. J. SALEM: Biochem. Ztsch. **226**, 166 (1930). — (*26*) FEYERTAG, E., u. J. ZELLNER: Monatshefte **47**, 601 (1927). — (*26a*) FISCHER, E., u. B. HELFERICH: Liebigs Ann. **383**, 83 (1911). — (*27*) FISCHER, E., u. C. LIEBERMANN: Ber. **26**, 2415 (1893). — (*28*) FREUDENBERG, K., u. K. RASCHIG: Ber. **62**, 373 (1929).

(*29*) GORIS, A.: Compt. rend. **176**, 1826 (1923).

(*30*) HARTWICH, C., nach E. SCHMIDT: Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 5. Aufl., 2, 2. Abt., 1986. (1911). — (*31*) HEINRICH, G.: Biochem. Ztschr. 88, 13 (1918). — (*32*) Ebenda 88, 131 (1918). — (*33*) HÉRISSEY, H.: Compt. rend. **179**, 1419 (1924). — (*34*) Ebenda **180**, 1695 (1925). — (*35*) Ebenda **184**, 1674 (1927). — (*36*) HÉRISSEY, H., u. L. BOURDIER: Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**, 252 (1908). — (*37*) HESSE, E.: Amer. Pat. 1 695 656. — (*38*) HOEHNEL, M.: Arch. der Pharm. **234**, 647 (1896).

(*39*) KANGER: Chem.-Ztg. **27**, 794 (1903). — (*40*) KARIYONE, T., u. K. KONDO: Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 90 (1928). — (*41*) KARIYONE, T., u. Y. MATSUSHIMA: Ebenda **1927**, Nr 540, 25. — (*42*) Ebenda **1927**, Nr 540, 27; **49**, 107 (1929). — (*43*) KARIYONE, T., u. T. SATO: Ebenda **50**, 17 (1930). — (*44*) KROMER: Arch. der Pharm. **239**, 373 (1901). — (*45*) Ebenda **239**, 391 (1901). — (*45a*) Pharm. Ztschr. f. Rußland **31**, 725 (1892). — (*46*) KROMAYER: Arch. der Pharm. **150**, 27 (1862). — (*47*) KUBLER, K.: Ebenda **246**, 660 (1908). — (*48*) Ebenda **246**, 620 (1908). — (*48a*) LEFEBVRE, C.: Ebenda **245**, 486 (1907).

(*49*) LENDRICH: Arch. der Pharm. **230**, 49 (1892). — (*50*) LIEBERMANN, C., u. F. GIESEL: Ber. **16**, 926 (1883). — (*51*) LUDWIG: Arch. der Pharm. **186**, 64 (1868).

(*52*) MALACARNE, M.: Giorn. Farm. Chim. **59**, 160 (1910). — (*53*) MARANON: Philippine Journ. of Science **33**, 357 (1927). — (*54*) MASSON: Journ. Pharm. et Chim. [5] **27**, 300 (1893). — (*55*) MAYER, W.: Liebigs Ann. **125**, 129 (1855). — (*56*) MÉHU: Journ. Pharm. et Chim. **3**, 265 (1866); **10**, 454 (1870); **12**, 56 (1871). — (*57*) MÜLLER u. RUMMEL: Chem.-Ztg. **1880**, 189.

(*58*) NIRMAL KUMAR SEN: Journ. Ind. Chem. Soc. **7**, 83 (1930).

(*59*) OPPENHEIMER, C.: Die Fermente und ihre Wirkungen 1, 601. Leipzig: G. Thieme 1925.

(*60*) PELLETIER u. CAVENTOU: Journ. Pharm. [2] **7**, 112 (1821). — (*61*) POWER: Journ. Chem. Soc **93**, 908 (1908); **95**, 249 (1909). — (*62*) POWER, F. B., u. C. W. MOORE: Pharm. Journ. [4] **29**, 501 (1919). — (*63*) POWER, F. B., u. H. ROGERSON: Journ. Chem. Soc. **101**, 1 (1912). — (*64*) POWER, F. B., u. F. TUTIN: 54. Jahresvers. d. Amer. Pharm. Assoc. zu

Indianapolis September 1906.. London: Wellcome Chem. Res. Lab. Separatdruck. — (65) PYMAN, F. L.: Journ. Chem. Soc. 91, 1228 (1907).

(66) REQUIER: Journ. Pharm. et Chim. [6] 20, 148, 213 (1904). — (67) RIEDEL, J. D.: DRP. Nr 358873 (1922). — (68) RIJN, J. J. L. VAN: Arch. der Pharm. 235, 332 (1897). — (69) ROSENTHALER, L.: Schweiz. Apoth.-Ztg. 61, 398 (1923).

(70) SAHA, H., u. K. N. CHOUDHURY: Journ. Chem. Soc. 121, 1044 (1922). — (71) SCHÜTZE: Chem. Zentralblatt 1887, 868. — (72) SIEBURG, E.: Arch. der Pharm. 251, 154 (1913). — (73) SILBER: Über die Bestandteile der Bryoniawurzel. Inaug.-Dissert., Erlangen 1894. — (73a) SPIRGATIS, H.: Liebigs Ann. 139, 41 (1866).

(74) THAETER, K.: Arch. der Pharm. 235, 414 (1897). — (75) TAHARA, Y.: Ber. 24, 2579 (1891). — (76) TANRET, G.: Bull. Soc. Chim. [3] 33, 1064 (1905). — (77) Ebenda [3] 33, 1073 (1905). — (78) Compt. rend. 100, 277 (1887). — (79) Ebenda 141, 263 (1905). — (80) TOCCO, L.: Arch. internat. Pharmacodyn. et Thér. 26, 171 (1922).

(81) VOTOČEK, E.: Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 24, 248 (1900); 25, 297 (1901); 26, 15 (1902); 28, 209 (1904); 30, 20 (1906). — (82) VOTOČEK, E., u. F. RÁC: Collect. Trav. chim. Tchecosl. 1, 239 (1929). — (83) VOTOČEK, E., u. VONDRÁČEK: Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 30, 117 (1905).

(83a) WATTIEZ, N.: Bull. Soc. Chim. biol. 13, 658 (1931). — (83b) Journ. Pharm. Belg. 7, 81 (1925); Bull. Soc. Chim. biol. 8, 501 (1926). — (84) WIELAND, H., u. M. ERLENBACH: Liebigs Ann. 453, 83 (1927). — (85) WIELAND, H., u. T. HOSHINO: Ebenda 479, 179 (1930). — (85a) WIELAND, H., u. S. UTZINO: Ebenda 488, 242 (1931). — (85b) WIELAND, H., u. K. KRAUS; Ebenda 497, 140 (1932).

(86) ZELLNER, J.: Monatshefte 50, 211 (1928). — (87) ZOTOS: Ein Beitrag zur Kenntnis des Cerberins. Inaug.-Dissert., Dorpat 1892.

Systematische Verbreitung und Vorkommen von Glucosiden wenig bekannter Konstitution[1] [2].

Von **W. THIES** und **C. WEHMER**, Hannover.

1. Absinthiin, $C_{30}H_{40}O_8$ ($C_{15}H_{20}O_4$).

Vorkommen: In zwei Species einer Gattung.

Fam. **Compositae:** *Artemisia arborescens* L. (Triebspitzen). — *A. Absinthium* L. (*Absinthium vulgare* LAM.), Absinth, Wermut (Kraut und Blüten).

2. Acocantherin[3] und Acocanthin, $C_{32}H_{50}O_{12}$.

Vorkommen:

Fam. **Apocynaceae:** *Carissa Schimperi* DC. (= *Acocanthera Sch.* B. et H.); im Pfeilgift aus Holz und Zweigen. — *Acocanthera abyssinica* SCHUM.; wie vorige. — *A. Ouabaio* CATH. (*Carissa O.* [?]); *Acocantherin* im Holz.

3. „Acorin", $C_{36}H_{60}O_6$ (?).

Vorkommen:

Fam. **Araceae:** *Acorus Calamus* L., Kalmus; im Wurzelstock (*Kalmuswurzel*). Nach anderem kein einheitlicher Körper.

4. Adonidin *(Adonidosid)*, $C_{25}H_{40}O_{10}$, und Adonin, $C_{24}H_{40}O_9$.

Vorkommen: Nur in einer Familie.

Fam. **Ranunculaceae:** *Adonis vernalis* L., Adonisröschen (Blätter = Droge): *Adonin* neben *Adonidin*, letzteres nach neuerer Untersuchung fraglich; im Wurzelstock: *Adonidin*. — *A. aestivalis* L. (ganze Pflanze, vor Blüte); Glucosid $C_{25}H_{40}O_{10}$, vielleicht mit *Adonin* identisch. — *A. amurensis* REG. u. RADL. (Wurzel); *Adonin*. — *A. autumnalis* L., wie vorige, anscheinend! — *A. Cupaniana* GUSS. (= *A. microcarpa* DC.) (Wurzelstock); *Adonidin*! — Nach späterer Angabe (1918) ist *Adonidin* zweifelhaft!

---

[1] Literaturnachweise: Siehe S. 638.

[2] Viele der hier genannten Stoffe sind chemisch nicht näher bekannt und nur der Vollständigkeit halber mit aufgeführt, weil sie in der Literatur noch genannt werden, auch zu weiteren Untersuchungen anregen können; kaum die Hälfte kann als einigermaßen gut definiert gelten, der Name an sich sagt nichts.

[3] E. MERCK, (Index 1929, 6. Aufl., S. 351) setzt *Acocanthin* = *Ouabain amorph* (= *Abyssinin, Carissin*) und *Acocantherin* = *Strophantin crist.* D. A. B. VI (*Ouabain crist.*). — ZEMPLÉN u. NORD (ABDERHALDEN: Biologische Arbeitsmethoden, I. Teil 5, S. 436, 1922) lassen *Ouabain, Strophantin* und *Acocantherin* eine homologe Reihe bilden (C_{30}—C_{32}).

5. Anonacein[1] (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Anonaceae:** *Xylopia aethiopica* RICH. (*Anona a.* DUN.), „Äthiopischer Pfeffer"; in den Früchten (*Meleguetapfeffer, Mohrenpfeffer*).

6. Alliin (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Liliaceae:** *Allium sativum* L. var. *vulgare* (*Porrum s.* MILL.), Knoblauch; in der Zwiebel.

7. Amanitoxin (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Agaricaceae** (Pilze): *Agaricus phalloides* FR. (= *Amanita phalloides* PHOEB.); neben dem angeblich glucosidischen Alkaloid *Amanitin.*

8. Androsin, $C_{15}H_{20}O_8$ (?).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum androsaemifolium* L.; im Rhizom, neben Glucosid *Apocynamarin.*

9. „Antimellin" (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Jambolana* LAM. (*Syzygium J.* DC.), Jamboo; in Frucht bzw. Samen. Alte Angabe, später nicht gefunden!

10. „Apocynein" (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum cannabinum* L., Canadischer Hanf; im Rhizom. Alte Angabe!

11. Apocyntein (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum venetum* L., „Kendyr"; in den Schößlingen. Alte Angabe!

12. Aporetin (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. (= *Rh. tanguticum* TSCHIRCH) und *Rh. officinale* BAILL.; im Wurzelstock = *Chinesischer Rhabarber.* — *Rh. Emodi* WALL.; im Wurzelstock = *Himalaya-Rhabarber.* Alte Angaben!

13. Araliin (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Araliaceae:** *Aralia spinosa* L.; in der Rinde. Alte Angabe!

14. Aralin (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Araliaceae:** *Aralia japonica* THBG. (*A. Sieboldii* hort., *Fatsia japonica* DC.); in den Blättern.

15. „Araçin" (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Myrtaceae:** *Psidium Araça* RAD.; in den Blättern.

Arbutinin s. S. ***1032.***

16. Arganin (*Arganiid*) (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Sapotaceae:** *Argania Sideroxylon* RÖM. et SCHULT. (*Sideroxylon spinosum* L.), „Argan tree"; im Samen.

17. Asclepiadin (keine Formel!)(?).

Vorkommen:
Fam. **Asclepiadaceae:** Im Kraut folgender: *Asclepias currassavica* L. — *A. tuberosa* L. — *A. syriaca* L. (*A. cornuti* DEC.), Syrische Seidenpflanze. — *A. incarnata* L. — *Morrenia brachystephana* GRISEB.; zweifelhafte Angabe!

18. „Asebotin" (= *Phlorhizin*)[2], $C_{24}H_{28}O_{12}$.

Vorkommen: Bislang nur in einer Familie angegeben, ist nach neuester Angabe (1931) mit *Phlorhizin* identisch, s. S. 849.

[1] Ist nach anderen *Alkaloid* (MERCK: Index, 6. Aufl., S. 358. 1929).

[2] Andere Schreibarten sind unrichtig (s. MERCK: Wissenschaftliche Abhandlungen Nr. 36. Glucoside, S. 79).

Fam. **Ericaceae:** *Pieris japonica* DON. (*Andromeda j.* THBG.); Blätter (neben *Aseboquercitrin* und *Asebotoxin*). — *Kalmia latifolia* L., „Mountain Laurel" (Blätter). Früher auch als *Kalmiin* angegeben.

19. Aseboquercitrin, $C_{43}H_{22}O_{13}$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.
Fam. **Ericaceae:** *Pieris japonica* DON. (*Andromeda j.* THBG.); in den Blättern (neben *Asebotin*).

20. Atractylin *(Atractylsäure, Carlininsäure).*

Vorkommen: Als *Kaliumsalz* $C_{30}H_{52}O_{18}S_2K_2$ in einer Pflanze.
Fam. **Compositae:** *Atractylis gummifera* L. (*Carlina g.* LESS., *Carthamus g.* LAM.), Leimdistel (Wurzel).

21. Aucubin, s. **Rhinanthin,** Nr. 166.

22. Aurantiamarin, $C_{22}H_{31}O_{15}$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* RISSO (*C. Aurantium* L. subsp. *amara* L. var. *Bigaradia*), Pomeranzenbaum; im Fruchtfleisch (neben *Hesperidin* und *Isohesperidin*).

23. Bailloniin *(Bailloniosid)*[1] (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Verbenaceae:** *Baillonia spicata* H. BN. (junge beblätterte Zweige).

24. Baptin (keine Formel) und **Baptisin,** $C_{26}H_{32}O_{14}$.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze nachgewiesen.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Baptisia tinctoria* R. BR. (*Sophora t.* L.), „Wilder Indigo" (Wurzel), (neben *Pseudobaptisin*).

25. Blepharin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Acanthaceae:** *Blepharis edulis* PERS., im Samen.

26. Bocagein (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Anonaceae:** *Bocagea Dalzellii* HOOK.; in Blättern.

27. Boldin *(Boldoglucosid, Boldoglucin),* $C_{30}H_{52}O_8$.

Vorkommen: Bislang nur in einer Pflanze.
Fam. **Monimiaceae:** *Peumus Boldus* BAILL. (*Boldea fragrans* JUSS.), in den Blättern = *Boldoblätter* (ob identisch mit *Alkaloid Boldin?*).

28. Bryonidin (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia alba* L., Schwarzbeerige Weiße Zaunrübe; Rhizom (neben *Bryonin*).

29. Bryonin, $C_{34}H_{50}O_9$ (?)[2].

Vorkommen: Nur für *Bryonia* angegeben.
Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia dioica* JACQ., Rotbeerige Zaunrübe (Rhizom); zweifelhaft! (neben *Bryonol*). — *B. alba* L., Schwarzbeerige Weiße Zaunrübe; Rhizom (neben *Bryonidin*).

30. Bryonol, $C_{22}H_{36}O_4$ (s. Bd. 2, S. 754).

31. Bursasäure (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Cruciferae:** *Capsella bursa pastoris* MNCH., Hirtentäschelkraut; im Kraut.

[1] Im Interesse einer einheitlichen Nomenklatur empfiehlt sich, für die Gruppe der Glucoside die seit langem übliche Endung *in* beizubehalten; obschon die Endung *id* vorzuziehen wäre, scheint es doch unmöglich, die 100 altgebräuchlichen Namen zu ändern, s. auch Note 1 auf S. 846 und Note 1 auf S. 1035.

[2] Angegeben sind auch $C_{62}H_{93}O_{31}$ und $C_{48}H_{80}O_{19}$.

32. Calmatambin, $C_{19}H_{28}O_{13}$.

Vorkommen: Bislang nur einmal aufgefunden.

Fam. **Rubiaceae** *(Coffeoideae)*: *Canthium glabriflorum* HIER. (= *Plectronia g.* SCHUM.), Calmatambabaum (Rinde). Abstammung der Rinde ist nicht sicher!

33. Calycanthin, $C_{25}H_{28}O_{11}$ (?).

Vorkommen:

Fam. **Calycanthaceae:** *Calycanthus floridus* L., Gewürznelkenstrauch (Rinde), nach alter Angabe ein kryst. Glucosid *Calycanthin*, vielleicht identisch mit dem ebenfalls angegebenen Alkaloid *Calycanthin?*

34. Camellin, $C_{18}H_{32}O_{7}$[1].

Vorkommen:

Fam. **Theaceae:** *Camellia japonica* L., Japanischer Ziertee, Camelie; im Samen.

35. Campanulin ($C_{12}H_{19}O_{8}$?).

Vorkommen: Nach neuerer Angabe (1928) in einer Campanula-Art gefunden.

Fam. **Campanulaceae:** *Campanula Trachelium* L., Nessel-Glockenblume; im Milchsaft des Krautes.

36. Capsularin, $C_{22}H_{36}O_{8}$.

Vorkommen:

Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze; in den Blättern (vgl. Glucosid *Corchorin* im Samen, Nr. 65).

37. Caraganin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Caragana arborescens* LAM., Blasenstrauch (Blätter).

38. „Carissin" (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Apocynaceae:** *Carissa ovata* R. BR. var. *stolonifera* BAILL.; in der Rinde. Vgl. auch *Acocanthin*, Nr. 2, S. 1222.

39. Carposin *(Carposid)* (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Caricaceae:** *Carica Papaya* L. (*Papaya vulgaris* DC.), Melonenbaum (Blätter).

40. Cassiaglaucid (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia glauca* LAM.; im Samen (Farbstoffglucosid).

41. Castelin, $C_{15}H_{22}O_{8}$.

Vorkommen:

Fam. **Simarubaceae:** *Castela Nicholsoni* HOOK., im Kraut (neben Bitterstoff *Castelmarin*).

42. Castilloid (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Castilloa elastica* CERV.; im Milchsaft.

43. Catalpin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Bignoniaceae:** *Catalpa bignonioides* WALT. (*Bignonia Catalpa* L.), Trompetenbaum; in der Rinde. Alte Angabe! — *Oroxylum indicum* VENT. (*Calosanthes i.* MART.); in der Rinde. Zweifelhafte Angabe!

44. Centaurin, siehe Cnicin, Nr. 62, S. 1227.

45. Cephalanthin, $C_{22}H_{34}O_{6}$, und Cephalin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Cephalanthus occidentalis* L., in der Rinde (neben *Cephalanthus-Gerbsäure* und *Cephalanthus-Saponin*).

[1] Früher angegeben: $C_{53}H_{84}O_{19}$ (1878 und 1893).

46. Cerberid, $C_{25}H_{38}O_{12}$.

Vorkommen:

Fam. **Apocynaceae:** *Thevetia Yccotli* DC. (*Cerbera thevethoides* H. B.); im Samen, neben Glucosid *Thevetosin.*

47. Cerberin, $C_{27}H_{40}O_8$.

Vorkommen:

Fam. **Apocynaceae:** *Cerbera Odollam* GAERTN.; im Samen (neben Bitterstoff *Odollin*).

48. „Cheiranthin", $C_5H_9O_2S_2N$.

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack; in Blättern und Samen. Ältere Angabe, ist wohl späteres *Glucocheirolin.*

49. Chellolglucosid, $C_{19}H_{20}O_{10}$.

Vorkommen: In einer Pflanze nachgewiesen (1930).

Fam. **Umbelliferae:** *Ammi Visnaga* LAM.; im Samen (neben Glucosid „*Kellin*").

50. Chinovin *(Chinovabitter, „Chinovasäure")*, $C_{38}H_{62}O_{11}$[1].

Vorkommen: Besonders in Chinarinden als α- und *β-Chinovin.*

1. α-Chinovin:

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Potentilla Tormentilla* SCHRK. (*Tormentilla officinalis* SM.), Tormentill, im Wurzelstock = *Tormentillwurzel.*

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Esenbeckia febrifuga* JUSS. (*Evodia f.* ST. HIL.); in Rinde (neben Glucosid *Esenbecksäure*).

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): In den Rinden (*Echte Chinarinden*), auch Blättern und Blüten, folgender: *Cinchona succiruba* PAV. (*Rote Chinarinde*). — *C. Calisaya* WEDD. (*C. Weddeliana* KTZE.) (*Gelbe* oder *Echte Königschina*): „*Chinovasäure*". — *C. lanceolata* R. et P. und *C. micrantha* R. et P. (*Graue* und *Braune Lima-China* oder *Huanuco-China*): „*Chinovasäure*". — *C. lancifolia* MUTIS (*C. angustifolia* PAV. (*Carthagenarinde* oder *Bogotarinde*): „*Chinovasäure*". — *C. cordifolia* MUT. (*C. pubescens* VAHL. (*China flava fibrosa*); wie vorige! — *C. officinalis* HOOK. (*Loxa-China*). — *C. Ledgeriana* MOENS. (*C. Calisaya* var. *Ledgeriana* HOW.) (*Gelbe Königschina*). — *C. Pahudiana* HOW. — *C. lutea* PAV. — *C. pubescens* WEDD. (*China flava dura*)[2]: „*Chinovasäure*". — *C. Obaldiana* KLSCH. (?), wie vorige.

In den „*Falschen Chinarinden*" folgender: *Ladenbergia hexandra* KL. (*Cascarilla h.* WEDD.), (Rinde als *China nova brasiliensis*). — *L. magnifolia* KLTZ. (*Cascarilla m.* R. et P., *C. magna* WEDD.), *China nova surinamensis, Ch. rosea, Ch. Savanilla, Ch. Bogotensis*: „*Chinovasäure*" nach alter Angabe! — *L. oblongifolia* KARST.

2. β-Chinovin.

In der Gattung *Remijia* (*Cuprearinden*): *Remijia pedunculata* FL. (*Cinchona p.* KARST.) (Rinde = *Cuprearinde*, „*China Cuprea*"). — *R. Purdieana* WEDD. (frühere *Cinchonaminrinde*). — *R. Vellozii* DC. (*China brasiliana de Minas*).

51. Chionanthin, $C_{22}H_{28}O_{19}$.

Vorkommen:

Fam. **Oleaceae:** *Chionanthus virginica* L., Giftesche; in der Rinde von Stamm und Wurzel.

52. Chlorocodonin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Asclepiadaceae:** *Chlorocodon Whiteii* HOOK. f.; in der *Chlorocodonwurzel.*

53. Chlorogenin *(Asperulosin, Asperulosid, Rubichlorsäure)* (keine Formel!).

Vorkommen: Nur bei *Rubiaceen*; im Kraut, auch in Wurzel und Frucht.

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): Als *Rubichlorsäure* bei folgenden: *Oldenlandia umbellata* L. (Wurzelstock = *Chaywurzel*). — *Gardenia grandiflora* LOUR. (*G. calyculata* ROXB.) (Früchte = „*Chinesische Gelbschoten*"). — (*Coffeoideae*): *Morinda umbellata* L. (Wurzelrinde = „*Mang-Koudou*"). — *Rubia tinctorum* L., Krapp, in Wurzel (*Krappwurzel*), auch in Blättern; als *Chlorogenin.* — *R. peregrina* L. — Im Kraut folgender als *Asperulosin*: *Galium Aparine* L., Kletterndes Labkraut. — *G. verum* L., Echtes Labkraut. — *G. Mollugo* L., Gemeines Labkraut. — *G. cruciata* SCOP., Kreuz-

---

[1] Nach anderen auch: $C_{30}H_{48}O_8$ und $C_{39}H_{64}O_{11}$.

[2] Diese Rinde auch von *C. cordifolia* MUT. und *C. lancifolia* MUT.; die Angaben über se Chinarinden sind gutenteils älteren Datums.

blättriges Labkraut. — *Asperula tinctoria* L. — *A. odorata* L., Wohlriechender Waldmeister. — *Sherardia arvensis* L. — *Manettia bicolor* PAXT. — *Paederia foetida* L. (halbgetrocknete Zweige). — *Putoria calabarica* (L. f.) PERS. (frische beblätterte Zweige). — *Leptodermis lanceolata* WALL. (Blätter und Zweige). — *Seriosa foetida* COMM. (Blätter und frische Zweige). — *Coprosma Baueriana* HOOK., *C. lucida* FORST. und *C. robusta* RAVUE (frische Blätter). — *Concianella stylosa* TRIN. (ebenso).

54. Chrysophyllin (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Sapotaceae:** *Chrysophyllum imperiale* B. et HOOK., in Rinde (neben *Cumarin*).

55. Chydenanthin, $C_{21}H_{34}O_{10}$.

Vorkommen:
Fam. **Lecythidaceae:** *Chydenanthus excelsus* MIERS. (*Barringtonia e.* BL.), im Samen.

56. Cichoriin *(Cichoriumglucosid)*, $C_{32}H_{34}O_{19}$.

Vorkommen:
Fam. **Compositae:** *Centaurea Cyanus* L., Kornblume (Blüten), *Cichoriumglucosid* bzw. *Cichorigenin*, nach alter Angabe! — *Cichorium Intybus* L., Cichorie (Blüten); wie vorige!

57. Citrullol.

Vorkommen: Siehe Bd. 2, S. 754.

58. „Clandestin" (keine Formel!), wahrscheinlich identisch mit *Meliatin*.

Vorkommen:
Fam. **Scrophulariaceae:** *Lathraea clandestina* L.; in den oberirdischen Teilen der Pflanze.

59. Clavicepsin, $C_{18}H_{34}O_{16}$.

Vorkommen: Für einen Pilz angegeben.
Fam. **Ascomycetes:** *Claviceps purpurea*, Mutterkornpilz (Sclerotium).

60. Clematitin *(Clematitol)*, $C_{36}H_{60}O_{6}$.

Vorkommen:
Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (blühende Zweige).

61. Cluytianin *(Cluytianol)*, $C_{33}H_{46}O_{6}$.

Vorkommen:
Fam. **Euphorbiaceae:** *Cluytia similis* MÜLL. (oberirdische Teile).

62. Cnicin *(Centaurin)*, $C_{14}H_{21}O_{10}$.

Vorkommen:
Fam. **Compositae:** *Cnicus Benedictus* GÄRTN., Cardobenedicte; im Kraut. — *Centaurea Calcitrapa* L., Distelartige Flockenblume (ebenso). — *C. Cyanus* L., Kornblume; nach alter Angabe in der Pflanze: „*Centaurin*". — *C. nigra* L., Schwarze Flockenblume; im Kraut.

63. „Condurangin", $C_{40}H_{60}O_{16}$.

Vorkommen:
Fam. **Asclepiadaceae:** *Marsdenia Condurango* REICHB. (*Gonolobus C.* TRIAN.); (Rinde = *Condurangorinde*), nach neuerer Angabe (1908) soll nur *ein* Glucosid in der *Condurangorinde* existieren (früher bis 5 angegeben).

64. Convolvulin *(Rhodeoretin)*, $C_{54}H_{96}O_{27}$.

Vorkommen:
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Purga* HAYNE (= *Exogonium P.* BNTH., *Convolvulus P.* WEND., *C. Jalapa* SCHIED., *Ipomoea Jalapa* NUTT.) (Wurzelknollen), im *Jalapenharz* neben Glucosid *Jalapin*. — Nach älterer Angabe auch in den Früchten von *Pharbitis triloba* MIQ.

65. Corchorin, $C_{22}H_{36}O_{8}$.

Vorkommen:
Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (Samen). — Wahrscheinlich auch in den Samen von *C. bengalensis* (?), *C. acutangulus* LAM., *C. argutus* HK. und *C. trilocularis* L.

66. „Cordiin" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Borraginaceae:** *Cordia bantamensis* BL.; in Blättern. — *C. grandis* ROXB.; in Rinde.

67. Coriamyrtin, $C_{15}H_{18}O_5$.

Vorkommen:

Fam. **Coriariaceae:** *Coriaria myrtifolia* L., Gerberstrauch, Lederbaum (Früchte und Stengel). — *C. japonica* GR. (Samen und Blätter). Nach neuerer Angabe (1930) ist die Glucosidnatur des *Coriamyrtin* zweifelhaft!

68. Coronillin $(C_7H_{12}O_5)_x$.

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Coronilla scorpioides* KOCH., im Samen (neben *Pseudocumarin.* — *C. varia* L.; wie vorige.

69. Corynocarpin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Anacardiaceae:** *Corynocarpus laevigata* FORST., Karakabaum; in der Frucht bzw. Samen; neben Glucosid *Karakin*, vielleicht Spaltprodukt des letzteren.

70. Cucurbitol.

Vorkommen: Siehe Bd. 2, S. 755.

71. Curangin, $C_{48}H_{77}O_{20}$.

Vorkommen:

Fam. **Scrophulariaceae:** *Curanga amara* JUSS. (*Gratiola a.* ROXB.); im Kraut.

72. „Cuscutin" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Convolvulaceae:** *Cuscuta Epithymum* MURR., in der ganzen Pflanze.

73. „Danain", $C_{28}H_{28}O_{10}$ (?).

Vorkommen:

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchoniodeae*): *Danais fragrans* GÄRTN.; in der Wurzel; nach älterer Angabe; zweifelhaft!

74. „Decumanin" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus decumana* L., Pompelmuse; in den Blüten und unreifen Früchten. Alte Angabe!

75. „Dichroin" (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Saxifragaceae:** *Dichroa febrifuga* LOUR. (Blätter?).

76. Dicomid, $C_{39}H_{58}O_{17}$.

Vorkommen:

Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* SOND.; im Kraut; neben Alkaloid „*Dicomin*".

77. „Dregein" ($C_{19}H_{30}O_{10}$ oder $C_{23}H_{38}O_{12}$?).

Vorkommen:

Fam. **Asclepiadaceae:** *Dregea rubicunda* K. SCHUM. (Samen). — *D. volubilis* BENTH.; zweifelhafte und unsichere Angabe!

78. Durantin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Verbenaceae:** *Duranta Ellisia* L.; in Rinde.

79. Echujin *(Echugin)* $(C_5H_8O_2)_n$ (?).

Vorkommen:

Fam. **Apocynaceae:** *Adenium Boehmianum* SCHINZ; im Milchsaft der Pflanze. Alte Angabe!

80. „Ehretid" (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Borraginaceae:** *Ehretia tinifolia* L.; in der Rinde (Farbstoffglucosid).

81. Elaterinin *(Elaterinid)* (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Cucurbitaceae:** *Ecballium Elaterium* RICH. (*Momordica Elaterium* L.), Eselsgurke; in den Früchten (neben Spaltprodukt *α-Elaterin*).

82. „Embelin“, $C_{18}H_{28}O_4$.

Vorkommen:

Fam. **Myrsinaceae:** *Embelia Ribes* BURM.; in den Beeren (= „*Babarang*“). Vielleicht = frühere *Embeliasäure*.

83. Eremostachin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Labiatae:** *Eremostachys laciniata* BUNGE; in Blättern, jungen Zweigen und Wurzeln.

84. „Ericolin“ ($C_{34}H_{56}O_{21}$)?

Vorkommen: Nach älteren Angaben (1852) bei Ericaceen verbreitet, wohl zweifelhafter Natur (vielfach von *Arbutin* begleitet).

Fam. **Ericaceae:** Im Kraut folgender: *Ledum palustre* L., Sumpfporst, hier in ganzer Pflanze (neben „*Leditannsäure*“). — *L. latifolium* JACQ. (*L. groenlandicum* RETZ.). — *Cassiope tetragona* (L.) DON., „Igsut“. — *Rhododendron chrysanthum* PALL. (*R. officinale* SALISB.), Gichtrose. — *R. ferrugineum* L., Rostblättrige Alpenrose. — *R. maximum* L., „Great Laurel“. — *R. hirsutum* L., Rauhblättrige Alpenrose. — *R. ponticum* L. (*Azalea p.* L.). — *R. Falconeri* HOOK. — *R. formosum* WALL. — *R. Boothii* NUTT. — *R. Minnii* (?). — *R. Maddeni* HOOK. — *R. cinnamomeum* WALL. (= *R. arboreum* SM.). — *R. brachycarpum* ZUCC. et MAX. (= *R. indicum* SWEET.). — *R. dahuricum* L. — *Epigaea repens* L. — *Azalea indica* L. und *A. amoena* LINDL. — *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (hier auch in Rinde angegeben). — *G. Shallon* PURSH. — *Arctostaphylos Uva-ursi* SPR. (*Arbutus U.-u.* L.), Bärentraube. — *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere. — *V. Vitis Idaea* L., Preißelbeere. — *V. Oxycoccos* L. (*Oxycoccos palustris* PERS.), Moosbeere. — *Erica herbacea* L. (*E. carnea* L.), Fleischrote Heide. — *E. ciliaris* L. — *E. mediterranea* L. — *E. crudans* ANDR. (?). — *E. arborea* L. — *E. gracilis* SALISB. — *E. viridi-purpurea* GOUAN.

Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* BENTH. (Kraut = „*Yerba Santa*“); nach alter Angabe, nach neuerer nicht gefunden.

85. „Eriostomid“ (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Eriostema albicaulis* BOIV.; in Blättern. Alte Angabe!

86. „Erytaurin“ (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Gentianaceae:** *Erythraea Centaurium* PERS., Tausendgüldenkraut (Kraut); zweifelhaft!

87. Erythrocentaurin, $C_{10}H_8O_3$ ($C_{27}H_{24}O_8$?).

Vorkommen: Nur in einer Familie nachgewiesen. Nach neuerer Angabe (1927) ist es Spaltprodukt des *Swertiamarin* (s. Nr. 185).

Fam. **Gentianaceae:** Im Kraut folgender: *Erythraea Centaurium* PERS., Tausendgüldenkraut. — *E. chilensis* PERS. (*Gentiana peruviana* LAM., *Chironia chilensis* WILLD.). — *Sabbatia angularis* PURSH. — *Swertia japonica* MAK., Japanisches Chirettakraut.

88. Rebaudin. (*Stevin*, „*Steviosid*“)[1], $C_{38}H_{16}O_{18}$ (früher $C_{42}H_{72}O_{21}$).

Vorkommen:

Fam. **Compositae:** *Eupatorium Rebaudianum* BERT. (*Stevia R.* BERT. od. HEMSL.?)[1], Paraguay-Süßstoffpflanze („*Kaa-hê-e*“); in Blättern.

[1] *Eupatorium Rebaudianum* ist der auch wohl heute noch gebräuchliche Name der Pflanze, zuerst bei BERTONI 1899, dann bei RASENACK 1908, auch DIETRICH 1909 und KOBERT 1915. *Stevia Rebaudiana* zuerst bei HEMSLEY 1906, BERTONI 1902 und 1918, neuerdings bei BRIDEL 1931. — Den glucosidischen Süßstoff benannte BERTONI (1902) als *Stevin*, DIETRICH als *Eupatorin* und *Rebaudin* (2 Süßstoffe), ähnlich KOBERT 1915, BRIDEL dagegen als *Steviosid* (nur 1 Süßstoff). Als Formel nach RASENACK wahrscheinlich $C_{42}H_{72}O_{21}$ (Spaltprodukte: Glucose und Körper $C_{20}H_{30}O_5$), nach BRIDEL $C_{38}H_{60}O_{18}$ (Spaltprodukte: Glucose und Steviol, $C_{20}H_{30}O_3$); dieser selbst betrachtete *Rebaudin* als unreines *Steviosid*, so daß kaum Grund vorliegt, den Namen des Süßstoffs nochmals zu ändern. *Eupatorin* heißt bereits ein Bitterstoff von *E. cannabinum* L.

89. „Eurybin“ (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Compositae:** *Eurybia moschata* (?); im Kraut. Alte und unsichere Angabe!

90. Fragarianin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Fragaria elatior* EHRH., Gartenerdbeere; in der Wurzel, neben Glucosid *Fragarin*. Unsicher!

91. „Gastrolobin“ (keine Formel!).

Vorkommen: Für zwei Species einer Familie angegeben.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Gastrolobium bilobum* R. BR. (Blätter und Zweige). — *G. calycinum* BENTH. (ganze Pflanze). 1880!

92. Gentiacaulin (*Gentiacaulosid*, $C_{47}H_{60}O_{29}$?).

Vorkommen: In Enzianarten.

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana acaulis* L., Stengelloser Enzian (Wurzel, Stengel und Blätter). — *G. lutea* L., Gelber Enzian. — *G. purpurea* L. — *G. pannonica* SCOP. — *G. punctata* L.

93. Gentiin, $C_{25}H_{28}O_{14}$.

Vorkommen: Nur bei *Gentianaceen*.

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian; im Rhizom mit Wurzeln = *Enzianwurzel* (neben den Glucosiden *Gentiamarin* und *Gentiopikrin*). — *G. purpurea* L., *G. pannonica* SCOP. und *G. punctata* L. (wie vorige).

94. Gentiopikrin, $C_{16}H_{20}O_9$.

Vorkommen: Bei *Gentianaceen*.

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian (Kraut und Rhizom mit Wurzeln = *Enzianwurzel*). In der *Enzianwurzel* von *G. purpurea* L., *G. pannonica* SCOP. und *G. punctata* L. — Im Wurzelstock folgender: *G. cruciata* L., Kreuz-Enzian. — *G. asclepiadea* L., Schwalbenwurz-Enzian. — *G. punctata* L., Punktierter Enzian. — *G. purpurea* L., Roter Enzian. — *G. flava* (?). — *G. Pneumonanthe* L., Wiesen-Enzian (auch im Kraut). — *G. germanica* WILLD. (hier in Blättern). — *Swertia perennis* L. (Blühende Pflanze). — *Chlora perfoliata* L., Bitterling (Kraut).

95. „Gillein“ (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Gillenia stipulacea* NUTT. (*Spiraea st.* WILLD.); in der Wurzel neben *Gillenin*.

96. „Gillenin“ (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Gillenia trifoliata* MNCH. (*Spiraea t.* L.); in der Wurzel. — *G. stipulacea* NUTT. (*Spiraea st.* WILLD.); wie vorige. *Gillenin* und *Gillein* sind scheinbar miteinander nicht identisch. Alte Angaben!

97. „Ginsenin“ (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Araliaceae:** *Panax Ginseng* C. A. MEYER; in der Wurzel (*koreanische Ginsengwurzel*).

98. Globularin, $C_{15}H_{20}O_8$.

Vorkommen:

Fam. **Globulariaceae:** *Globularia Alypum* L. und *G. vulgaris* L., Kugelblume (Zweige und Blätter).

99. Glucobernsteinsäure.

Vorkommen: Siehe Bd. 2, S. 522.

100. Glucoerysolin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Cruciferae:** *Erysimum Perowskianum* FISCH. et M.; im Samen.

101. Gratiolin, $C_{43}H_{70}O_{15}$.

Vorkommen:

Fam. **Scrophulariaceae:** *Gratiola officinalis* L., Gottesgnadenkraut; im Kraut; (neben Glucosid *Gratiosolin*).

102. Gratiosolin, $C_{46}H_{84}O_{25}$.

Vorkommen:

Fam. **Scrophulariaceae:** *Gratiola officinalis* L., Gottesgnadenkraut; im Kraut neben *Gratiolin* und den Bitterstoffen *Gratiolinin* und *Gratiolacrin*.

103. Grindelin *(Grindelol)*, $C_{23}H_{38}O_4$.

Vorkommen: Siehe Bd. 2, S. 755.

104. Gymnemin (*Gymneminsäure*), $C_{32}H_{55}O_{12}$.

Vorkommen: Als *Gymnemasaures Kalium*.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* Roxb.); in den Blättern.

105. „Helianthemin“ *(Helianthemumglucosid)* (keine Formel!).

Vorkommen: Angeblich bei:

Fam. **Cistaceae:** *Helianthemum annuum* Fisch. (*H. villosum* Thib.) und *H. canadense* Michx. (Kraut). Ältere Angabe!

106. „Helleborein“ ($C_{37}H_{56}O_{18}$?).

Vorkommen:

Fam. **Ranunculaceae:** *Helleborus niger* L., Schwarze Nieswurz (Rhizom = *Christwurzel*, und Blätter); nach alter Angabe, nach späterer *nicht vorhanden*! — *H. viridis* L., Grüne Nieswurz, und *H. foetidus* L. (wie vorige).

107. Hepatrilobin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Ranunculaceae:** *Hepatica triloba* Chaix. (*Anemone Hepatica* L.), Leberblümchen; im Kraut.

108. „Hydrangin“, $C_{34}H_{25}O_{11}$.

Vorkommen:

Fam. **Saxifragaceae:** *Hydrangea arborescens* L. (*H. Hortensia* Sieb.), Hortensie; in der Wurzel. Vielleicht identisch mit *Pseudohydrangin*.

109. Hyoscypikrin, $C_{54}H_{52}O_{28}$ (?).

Vorkommen:

Fam. **Solanaceae:** *Hyoscyamus niger* L., Schwarzes Bilsenkraut neben den Bitterstoffen *Hyoscerin* und *Hyoscyresin*. Alte Angabe!

110. Jalapin *(Scammomin, Orizabin)*, $C_{34}H_{56}O_{16}$.

Vorkommen: Nur bei *Convolvulaceen* als Harzbestandteil in Wurzel.

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel); im Harz = *Scammonium*. — *Ipomoea Turpethum* R. Br. (*Convolvulus T.* L.) (Wurzel), im *Turpethharz*; nach älterer Angabe Glucosid *Turpethin* (= *Jalapin*), nach späterer (1907) = *Turpethein* (s. Nr. 195 und 196). — *J. Purga* Hayne (= *Exogonium P.* Bnth., *Convolvulus P.* Wend., *Ipomoea Jalapa* Nutt.), im *Jalapenharz* der Wurzelknollen (neben *Convolvulin*). — *J. orizabensis* Led. (*Convolvulus o.* Pell.), Mexikanische Winde (Wurzel = *Falsche Jalape*), im *Jalapenstengelharz* (früheres *Pararhodeoretin*). — *J. simulans*[1] Hanb. (Wurzel), im *Tampicoharz* (neben *Glucosid Tampicin*). Zweifelhafte Angabe!

111. Jasmiflorin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Oleaceae:** *Jasminum nudiflorum* Lindl.; in den Zweigen, neben Glucosid *Syringin* und Bitterstoff *Jasmipikrin*.

112. Jasmiglabrin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Oleaceae:** *Jasminum glabriusculum* Bl.; in den Blättern (Bitterstoff).

113. Jasminin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Oleaceae:** *Jasminum fruticans* L.; in den Zweigen neben Glucosid *Syringin*.

[1] So nach dem *Index Kewensis*, man findet in der Literatur auch „*stimulans*“.

114. Ibotin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Oleaceae:** *Ligustrum Ibota* SIEB.; im Samen. Alte Angabe!

115. Incarnatin, $C_{21}H_{20}O_{12}$ (?).

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium incarnatum* L., Incarnatklee; in den Blüten.

116. Ipecacuanhin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Psychotria Ipecacuanha* MÜLL.-ARG. (*Uragoga I.* BAILL.), Brechwurzel; in der Wurzel.

117. Isotrifoliin, $C_{22}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Wiesenklee; in den Blüten, neben *Trifoliin* u. a.

118. Karakin, $C_{15}H_{24}N_3O_{15}$.

Vorkommen:
Fam. **Anacardiaceae:** *Corynocarpus laevigata* FORST., Karakabaum; in der Frucht bzw. Samen; neben Glucosid *Corynocarpin.*

119. Kawa-Glucosid I und II (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Piperaceae:** *Piper methysticum* FORST. (*Macropiper m.* MIQ.), „Kawa-Kawa"; im Wurzelstock.

120. „Kawarin" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Asclepiadaceae:** Species unbetimmt; in der Wurzel. Unsichere Angabe!

121. „Kellin" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Umbelliferae:** *Ammi Visnaga* LAM.; im Samen. Alte Angabe!

122. „Leptandrin" (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Scrophulariaceae:** *Leptandra virginica* NUTT. (*Veronica v.* L.); im Wurzelstock. Nach neuerer Angabe nicht gefunden!

123. Leucoglucodrin, $C_{27}H_{42}O_{10}$.

Vorkommen:
Fam. **Proteaceae:** *Leucodendron concinnum* R. BR.; in den Blättern, neben Bitterstoff *Leucodrin.*

124. Linotoxin (keine Formel).

Vorkommen:
Fam. **Linaceae:** *Linum neomexicanum* GREENE, Gelblein (Kraut). 1930.

125. Lippiaglucosid (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Verbenaceae:** *Lippia scaberrima* SOND., „Beukess Boss"; in den Blättern und Stengeln.

126. Loganin, $C_{25}H_{34}O_{14}$ (oder $C_{26}H_{36}O_{14}$?), und Meliatin, $C_{15}H_{22}O_9$.

Beide Glucoside sind nach neuerer Angabe identisch!

Vorkommen: In zwei Familien; im Fruchtfleisch, Samen, Kraut und Wurzelstock.
Fam. **Loganiaceae:** *Loganin* in *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Fruchtfleisch und Samen), *St. Ignatii* BERG. (*Ignatia amara* L.), *St. multiflora* BENTH. und vielleicht auch *St. lanata* HILL., in den *Ignatiusbohnen* und *St. potatorum* L. fil. (Samen).
Fam. **Gentianaceae:** *Meliatin* (= *Menyanthin*) in *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee (Kraut und Wurzelstock).

127. „Loliin" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Gramineae:** *Lolium temulentum* L., Taumellolch; im Samen. Alte Angabe!

128. Loroglossin *(Loroglossid)*, $C_{30}H_{42}O_{18}$.

Vorkommen: Nur bei Orchideen.

Fam. **Orchidaceae:** Meist im Kraut, vereinzelt auch in der Wurzel folgender: *Orchis mascula* L. — *O. militaris* L. — *O. simia* Lam. — *O. Morio* L. — *O. maculata* L. — *O. latifolia* L. — *O. purpurea* Huds. (*O. fusca* Jacq.). — *O. conopsea* L. — *O. laxifolia* Ltz. — *O. pyramidalis* L. — *O. bifolia* L. — *O. ustulata* L. — *Loroglossum hircinum* Rich. (*Orchis hircina* Crantz). — *Ophrys muscifera* Huds. — *O. apifera* Huds. — *O. aranifera* Huds. — *Epipactis latifolia* All. — *E. atrorubens* Hoffm. — *E. palustris* Crntz. (hier in Wurzel). — *Goodyera repens* R. Br. — *Limodorum abortivum* L. — *Spiranthes autumnalis* Rich. — *Cephalenthera grandiflora* Bab. — *Listera ovata* R. Br. (hier in Wurzel).

129. Lychnidin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Caryophyllaceae:** *Lychnos flos cuculi* L., Kuckucksnelke; in der Wurzel und im blühenden Kraut.

130. Maclayin, $C_{17}H_{32}O_{10}$.

Vorkommen:

Fam. **Sapotaceae:** *Illipe Maclayana* F. v. M.; im Samen.

131. Magnolin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Magnoliaceae:** In der Rinde folgender: *Magnolia macrophylla* Michx. — *M. umbrella* Lam. — *M. glauca* L. u. a.

132. Manihotin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Euphorbiaceae:** *Manihot utilissima* Pohl. (*Jatropha Manihot* L.), Bittere Cassave; in den Blättern.

133. Megarrhin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Cucurbitaceae:** *Megarrhiza californica* Torr.; in der Wurzel, neben Glucosid *Megarrhizin*. Unsicher!

134. Megarrhizin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Cucurbitaceae:** *Megarrhiza californica* Torr.; in der Wurzel, neben *Megarrhin*. Alte Angaben!

135. Melilotosin *(Melilotosid)*, $C_{15}H_{18}O_8$.

Vorkommen:

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Melilotus arvensis* Wallr.; in Blüten. — *M. altissimus* Thuill.; ebenso.

136. Memecylin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Melastomataceae:** *Memecylon sphaerocarpum* DC. und *M. tinctorium* Willd.; in Blättern. Alte Angabe!

137. Menabein (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Asclepiadaceae:** *Menabea venenata* Baill., „Tanghin de Menabe"; in den Wurzeln.

138. Menyanthin, $C_{33}H_{50}O_{14}$.

Vorkommen:

Fam. **Gentianaceae:** *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee; im Kraut (wohl identisch mit späterem *Meliatin*, Nr. 126).

139. Monesin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:

Fam. **Sapotaceae:** *Lucuma glycyphloea* Mart. et Eichl. (*Chrysophyllum gl.* Cas.); in der Rinde (= *Monesiarinde*). Alte Angabe!

140. **Monninin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Polygalaceae:** In der Wurzelrinde folgender: *Monnia salicifolia* R. et P. — *M. polystachya* R. et P.

141. **Monotropein,** $C_{19}H_{26}O_{12}$ (?).

Vorkommen:
Fam. **Pirolaceae:** *Monotropa Hypopitys* L., Fichtenspargel, in Blütensprossen (neben *Monotropitin*, s. S. 846).

142. **Musennin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Albizzia anthelminthica* BROGN.; in der Rinde. Alte Angabe!

143. **Nerianthin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Nerium Oleander* L., Oleander; in den Blättern neben *Neriin* und *Oleandrin.*

144. **Neriin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Nerium Oleander* L., Oleander; in der Rinde und in Blättern. Vielleicht identisch mit *Digitalein.*

145. **Neriodorein** und **Neriodorin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Nerium odorum* SOL. (*N. odoratum* LAM.); in Rinde und Samen.

146. **Oleandrin-4** und **Oleandrin-6,** $C_{24}H_{34}O_7$[1].

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Nerium Oleander* L., Oleander; in den Blättern.

147. **Oleuropein** (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Ölbaum; in der Rinde, Früchten, Blättern und Blüten.

148. **Onon,** $C_{29}H_{32}O_{12}$, und **Pseudoononin,** $C_{24}H_{24}O_{11}$.

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Ononis spinosa* L., Dornige Hauhechel; in der Wurzel, neben Glucosid *Ononin.*

149. **Orobanchin** (*Orobanchosid,* ist **Rhinanthin,** s. Nr. 166).

Vorkommen:
Fam. **Orobanchaceae:** *Orobanche Rapum* THUILL. (Knollen). Wahrscheinlich auch in *O. minor* SUTT. und *O. cruenta* BERT. (= *O. gracilis* SM.).

150. **Orobosin** *(Orobosid)*[2], $C_{21}H_{20}O_{11}$.

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Orobus tuberosus* L. (= *Lathyrus montanus* BERNH.), im Kraut (neben *Oroberol*).

151. **Orthosiphonin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Labiatae:** *Orthosiphon stamineus* BENTH. (*Ocimum grandiflorum* BL.); in den Blättern. Alte Angabe!

152. **Osmorrhizin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Umbelliferae:** *Osmorrhiza longistylis* RAFIN. (*O. nuda* TORR.), „Sweet Anise“; in der Wurzel.

153. **Paeoniin** (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Ranunculaceae:** *Paeonia arborea* DON. (*P. officinalis* THUNBG.), Pfingstrose; in der Wurzel.

[1] Nach anderer Angabe ist *Oleandrin* wahrscheinlich $C_{31}H_{48}O_9$, auch $C_{36}H_{48}O_8$ und $C_{33}H_{48}O_8$ sind angegeben.
[2] Siehe Note 1, S. 1224.

154. Pakoein (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Cycadaceae:** *Cycas circinalis* L. (Samen).

155. Picrococoin (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Palmae:** *Cocos oleracea* MART.; in der Knospe, dem sog. Palmkohl.

156. Periplocin, $C_{30}H_{48}O_{12}$.

Vorkommen:
Fam. **Asclepiadaceae:** *Periploca graeca* L.; in der Rinde.

157. Persicin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Compositae:** *Pyrethrum roseum* M. B. (*Chrysanthemum Marschallii* ASCHERS.) = *P. carneum* M. B. (*Chrysanthemum roseum* WEB. et MOHR); in den Blütenköpfen (= *Persisches Insektenpulver*). Alte Angabe!

158. Petiverin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Phytolaccaceae:** *Petiveria alliacea* FISCH.; in der Wurzel und in Blättern. Alte Angabe!

159. Phillyrin, $C_{26}H_{32}O_{11}$ ($C_{27}H_{34}O_{11}$?).

Vorkommen:
Fam. **Oleaceae:** *Phillyrea latifolia* L., Steinlinde, *Ph. angustifolia* L. und *Ph. media* L.; in Rinde und Blättern.

160. Pileanin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Urticaceae:** *Pilea pumila* GR.; im Kraut.

161. Plumierin (*Plumierid*, früheres *Agoniadin*) (Formel unsicher!)[1].

Vorkommen: Nur in einer Familie nachgewiesen.

Fam. **Apocynaceae:** In der Rinde folgender Species: *Plumiera acutifolia* POIR. — *P. floribunda* var. *calycina* MÜLL.-ARG. — *P. alba* L. — *P. rubra* L. (hier auch in Blättern). — *P. lancifolia* MART. (hier auch im Milchsaft) und *P. lancifolia* MART. var. *major* MÜLL.-ARG., Rinde (= *Agoniadarinde*); *Agoniadin* (neben *Agoniapikrin*). — *P. Sucuuba* SPR. (*Sucuubarinde*).

162. Polydatosin (*Polydatosid*) (keine Formel!)[2].

Vorkommen: Bislang nur für eine Species angegeben.

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum cuspidatum* SIEB. et ZUCC., im Rhizom (neben Glucosid *Cuspidatin* = *Polygonin*).

163. Prophetin, $C_{20}H_{36}O_7$.

Vorkommen:
Fam. **Cucurbitaceae:** *Ecballium Elaterium* RICH. (*E. officinale* NEES), Eselsgurke; in der ganzen Pflanze. — *Cucumis prophetarum* L.; in der Frucht.

164. „Pseudostrophanthin“ (Formel strittig!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Strophanthus hispidus* DC.; im Samen. *St. Kombe* OLIV.; im *Strophanthussamen*. Nach neuerer Angabe ein Gemisch!

165. „Rabelaisin“ (*Lophopetalin*) (keine Formel!)[3].

Vorkommen:
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Lunasia amara* BLANCO (*Rabelaisia philippinensis* PLANCH.), (Rinde = *Rabelaisiarinde*).

---

[1] Als Formeln sind angegeben: $C_{21}H_{26}O_{12}$, $C_{30}H_{40}O_{18}$ und $C_{57}H_{72}O_{33}$.
[2] Siehe Note 1, S. 1224.
[3] Das früher irrtümlich für *Lophopetalum toxicum* LOHER als *Rabelaisin* angegebene Glucosid wäre richtig als *Lophopetalin* zu benennen.

166. Rhinanthin *(Aucubin)* ($C_{15}H_{22}O_9$ oder $C_{15}H_{24}O_9$?).

Vorkommen: In vier Familien, besonders bei *Scrophulariaceen*, verbreitet; in Kraut, Samen, Wurzeln und Knollen.

Fam. **Cornaceae:** *Aucuba japonica* THBG., Goldorange (Wurzel, Stengel, Blätter und Samen); ebenso in den Variet. *latimaculata, punctata, salicifolia, viridis, elegantissima* und *longifolia.* — *Garrya elliptica* DOUGL., *G. macrophylla* BENTH. und *G. Thureti* CARR. (= *G. elliptica* × *G. Fadyeni*); in beblätterten frischen Zweigen.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Linaria vulgaris* MILL., Gemeines Leinkraut; alte Angabe! — *Antirrhinum majus* L., Großes Löwenmaul (Samen). — *Pentstemon hybridum* (?) und *P. Hartoigi* BENTH. (Samen). — Vielleicht auch im Samen folgender: *P. barbatum* ROTH., *Collinsia bicolor* BENTH. und in den Zweigen von *Freylinia cestoides* COLL. — *Veronica Chamaedris* L., Gamander-Ehrenpreis (Kraut); ebenso im Kraut von *V. persica* POIR., *V. Teucrium* L. var. *rupestris* hort., *V. Anagallis* L., *V. arvensis* L., Feldehrenpreis, *V. Beccabunga* L., Bachbunge, und *Bartsia viscosa* L. — Im Samen von *Veronica hederaefolia* L., Efeublättriger Ehrenpreis. — *Euphrasia officinalis* L., Arzneilicher Augentrost (Kraut), und *E. Odontites* L., Roter Augentrost (Samen und Kraut).

Rhinanthus major EHRH. (*Alectorolophus m.* RCHBCH.), Großer Klappertopf, Großer Hahnenkamm (Samen). — *Rh. minor* EHRH. (*Rh. Christa-galli* L., *Alectorolophus minor* W. et R., *A. hirsutus* REICHB.), Kleiner Klappertopf, Kleiner Hahnenkamm (Kraut und Samen). — *Melampyrum silvaticum* L., Wald-Wachtelweizen (Samen), *rhinanthin*ähnliches Glucosid. — *M. cristatum* L., Kammähriger Wachtelweizen (Kraut und Samen). — *M. nemorosum* L., Blauer Wachtelweizen (Kraut). — *M. arvense* L., Feld-Wachtelweizen (ganze Pflanze und Samen). — *M. pratense* L., Wiesen-Wachtelweizen (Kraut). — *Pedicularis comosa* L., Schopfiges Läusekraut (Wurzel, Stengelbasis und Blätter). — *P. palustris* L., Sumpf-Läusekraut (wie vorige). — *P. silvatica* L., Wald-Läusekraut. — *Lathraea Squamaria* L. (*Clandestina rectiflora* LAM.), Gemeine Schuppenwurz (Sprosse). — *L. clandestina* L. (Blüten und unterirdische Teile).

Fam. **Orobanchaceae:** Das in dieser Familie aufgefundene *Rhinanthin* wurde auch als *Orobanchin* und dann *Orobanchosid* bezeichnet: *Orobanche Rapum* THUILL. (Knollen). — *O. minor* SUTT. und *O. cruenta* BERT. (= *O. gracilis* SM.), wie vorige, aber zweifelhaft!

Fam. **Plantaginaceae:** In Blättern, Wurzel und Blütenständen folgender: *Plantago major* L., Großer Wegerich. — *P. media* L., Mittlerer Wegerich. — *P. arenaria* W. et KIT. — *P. Cynops* L.; zweifelhaft! — *P. lanceolata* L., Lanzettblättriger Wegerich, hier auch im Samen. — *P. Psyllium* L. (Samen = *Flohsamen*).

167. Rhododendrin, $C_{16}H_{22}O_7$.

Vorkommen:
Fam. **Ericaceae:** *Rhododendron chrysanthum* PALL. (*R. officinale* SALISB.), Gichtrose; in Blättern (neben „*Ericolin*").

168. Rosaginin (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Nerium Oleander* L., Oleander; in der Rinde neben *Neriin* und *l-Strophantin.*

169. Rubichlorsäure, s. *Chlorogenin*, Nr. 53, S. 1226.

170. Sabbatin (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Gentianaceae:** *Sabbatia Elliottii* STEUD. (Kraut und Wurzel)

171. Salicarin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Lythraceae:** *Lythrum Salicaria* L., Weiderich; im Kraut.

172. Salipurpurin *(Salipurposid)*, $C_{21}H_{22}O_{10}$.

Vorkommen: In einer Salix-Art (1931).

Fam. **Salicaceae:** *Salix purpurea* L. (*S. Helix* L.), Purpurweide; in Zweigen und Rinde (neben *Salicin*).

173. Salireposin *(Salireposid)*, $C_{20}H_{22}O_{10}$.

Vorkommen: In einer Salix-Species aufgefunden (1931).
Fam. **Salicaceae:** *Salix repens* L., in Rinde (neben *Salicin*).

174. Samaderin, $C_{29}H_{34}O_{11}$.

Vorkommen:
Fam. **Simarubaceae:** *Samadera indica* GÄRTN.; im Samen.

175. Sarkolobin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Asclepiadaceae:** *Sarcolobus Spanoghei* MIQ. (*S. narcoticus* SPAN.); in der Rinde.

176. Scabiosin *(Scabiosid)* (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Dipsacaceae:** *Dipsacus arvensis* L.; in Wurzel und Kraut. — Im Kraut folgender *Scabiosa-Species*: *Scabiosa columbaria* L.; *Sc. caucasica* BIEB.; *Sc. succisa* L. (*Succisa pratensis* MNCH.), Teufelsabbiß; im Wurzelstock.

177/178. „Scillain" $(C_6H_{10}O_3)_n$.

Vorkommen:
Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L. (*Urginea m.* BAK.), Meerzwiebel; in der Zwiebel. (= *Meerzwiebel*). Alte Angabe, ist wohl späteres Glucosid *Scillitin* (s. Nr. 179).

179. Scillitin, $C_{17}H_{25}O_6$ (?).

Vorkommen:
Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L., Meerzwiebel; in der Zwiebel; neben *Xanthoscillit*.

180. Securidacin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Polygalaceae:** *Securidaca longepedunculata* (FRESEN.); in der Rinde.

181. „Sennapikrin" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie; in Blättern (= [illegible]

182. Serotin (*Serotrin*). $C_{21}H_{20}O_{12}$.

Vorkommen:
Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus virginiana* MILL. (*P. serotina* EHRH.), Wild cherry; in Blättern.

183. „Sloanein" (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Elaeocarpaceae:** *Sloanea javanica* SZYSZ. (*Phoenicospermum j.* MIQ.); Rinde.

184. Sophoraglucosid (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Sophora japonica* L.; Blütenknospen (= *Chinesische Gelbbeeren*), neben Glucosid *Sophorin*.

185. Swertiamarin, $C_{16}H_{22}O_{10}$.

Vorkommen:
Fam. **Gentianaceae:** *Swertia japonica* MAK., Japanisches Chirettakraut; im Kraut = *„To-Yaku"* (neben *Swertiasäure*).

186. „Tabacin" (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak; in Blättern von *Kentucky-Tabak*.

187. Taxicatin, $C_{13}H_{22}O_7$.

Vorkommen:
Fam. **Taxaceae:** *Taxus baccata* L., Eibe (Blätter und junge Zweige).

188. „Telephiin" *(Sedumglucosid)* (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Crassulaceae:** *Sedum Telephium* L., Fetthenne; in Blättern, Stengel und Wurzel.

189. Tesuglucosid (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Butea frondosa* ROXB., Malabarischer Lackbaum; in Blüten.

190. Teucrin, $C_{21}H_{24}O_{11}$ oder $C_{21}H_{26}O_{11}$ (?).

Vorkommen:
Fam. **Labiatae:** *Teucrium fruticans* L., in Blättern. Alte Angabe!

191. Thevetosin (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Apocynaceae:** *Thevetia Yccotli* DC. (*Cerbera thevetoides* H. B.); im Samen; neben Glucosid *Cerberid*.

192. Tiliacin (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L. (*T. ulmifolia* SCOP.), Linde; in den Blättern. Alte Angabe!
Fam. **Compositae:** *Cirsium arvense* SCOP. (*Carduus a.* CURT.), Felddistel; im Kraut, wie vorige.

193. Tinosporin *(Tinospora-Glucosid)* (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Menispermaceae:** *Tinospora Rumphii* BOERL., „Makabuhay", in der ganzen Pflanze (neben Bitterstoff *Colombin* u. a.).

194. „Triglochinid„ (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Juncaginaceae:** *Triglochin maritima* L.; *T. palustris* L. und *Scheuchzeria palustris* L.; im Kraut. Unsichere Angabe!

195. „Turpethin", $C_{34}H_{56}O_{16}$.

Vorkommen: Angeblich im *Turpethharz*, wahrscheinlich identisch mit *Scammomin*, s. Nr. 110.
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Turpethum* R. BR. (*Convolvulus T.* L.); im *Turpethharz* der Wurzel; ältere Angabe! (neben einem Glucosid $C_{52}H_{80}O_{18}$).

196. α- und β-Turpethein (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Turpethum* R. BR. (*Convolvulus T.* L.); im *Turpethharz* der Wurzel (neben „*Turpethin*" und Glucosid $C_{52}H_{80}O_{18}$).

197. Ulexosin *(Ulexosid)* (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Ulex europaeus* L., Stechginster; in den frischen Blüten.

198. Arbutinin (*Unedosid*[1], *Unedosin*) (keine Formel!).

Vorkommen:
Fam. **Ericaceae:** *Arbutus Unedo* L. (*Unedo edulis*[1] HG. et LNK.), Erdbeerbaum, in frischen Zweigen und Blättern.

199. „Valerid" (keine Formel!) (?).

Vorkommen:
Fam. **Valerianaceae:** *Valeriana officinalis* L., Arzneilicher Baldrian; im Wurzelstock.

200. Verbenalin, $C_{17}H_{25}O_{10}$.

Vorkommen:
Fam. **Verbenaceae:** *Verbena officinalis* L., Gemeines Eisenkraut (ganze Pflanze, besonders Blütenstände). — *V. urticifolia* L., ob hier *Verbenalin* vorliegt, ist zweifelhaft!

201. Vernonin ($C_{10}H_{24}O_7$?).

Vorkommen:
Fam. **Compositae:** *Vernonia nigritiana* OLIV. et HIER.; in der Wurzel.

---

[1] *Arbutus* 1735, *Unedo* 1809; der heute gültige Name des Baumes ist also *Arbutus Unedo* L., so im *Index Kewensis*, bei C. SCHNEIDER (Laubholzkunde **2**, 541, 1912), ENGLER-GILG (Syllabus, 10. Aufl., S. 317, 1924) u. a.; *Unedo edulis* H. et LNK. ist späteres Synonym (*Index*, SCHNEIDER l. c.). Für das Glucosid möchte ich den Namen *Arbutinin* vorschlagen (verschieden vom *Arbutin*!).

202. Viburnin *(Viburnid)* (keine Formel!).

Vorkommen: Bei *Viburnum.*

Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum sambucinum* REINW. var. *subserratum*; in den Blättern.

203. Villosin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rubus villosus* AIT.; in der Wurzelrinde angegeben.

204. Vincetoxin, $C_{50}H_{82}O_{20}$.

Vorkommen:

Fam. **Asclepiadaceae:** *Asclepias curassavica* L.; in der Wurzel; nach alter Angabe! — *Vincetoxicum officinale* MOENCH. (*Cynanchum Vincetoxicum* PERS., *Asclepias V.* L.), Gemeine Schwalbenwurz; im Wurzelstock.

205. Xanthoscillit (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L., Meerzwiebel; in der Zwiebel; neben Scillitin.

206. Xanthostrumarin (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Compositae:** *Xanthium strumarium* L., Gemeine Spitzklette; im Samen.

207. Xylostein (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Caprifoliaceae:** *Lonicera Xylosteum* L., Gemeines Geißblatt (Beeren).

208. Xysmalobin, $C_{46}H_{70}O_{20}$.

Vorkommen:

Fam. **Asclepiadaceae:** *Xysmalobium undulatum* R. BR. (Wurzel = „*Chonga*", „*Bitterwortel*").

209. „Zizyphin" *(Zizyphid)* (keine Formel!).

Vorkommen:

Fam. **Rhamnaceae:** *Zizyphus-Species* unbestimmt (Früchte). 1899.

30. Carotinoide höherer Pflanzen (Polyen-Farbstoffe).

Von **L. ZECHMEISTER**, Pécs.

Mit 11 Abbildungen.

Allgemeiner Teil.

A. Allgemeines über carotinoide Pflanzenfarbstoffe.

Einleitung. *Die Carotinoide sind gelbe bis tiefrote, stickstofffreie Farbstoffe des Pflanzen- und Tierreiches,* die ihren von TSWETT (1911) vorgeschlagenen Sammelnamen nach dem wichtigsten Vertreter der Gruppe, dem Carotin, erhielten. Frühere teils noch gebräuchliche Bezeichnungen, wie „Lipochrome", „Chromolipoide" usw., deren Geltungsbereich Schwankungen unterworfen war, weisen auf das oft beobachtete, gemeinsame Vorkommen mit Fettstoffen hin, aber auch auf ähnliche Löslichkeitsmerkmale von Lipoid und Carotin.

Die Anzahl der einwandfrei definierten Carotinoide ist noch gering (etwa ein Dutzend), doch dürfte sie mit dem Fortschritt der systematischen Pflanzenanalyse noch steigen. Nach ihrer *empirischen Zusammensetzung* ordnet man diese Pigmente zunächst in zwei Klassen ein: teils sind sie *Kohlenwasserstoffe* (Carotin, Lycopin $C_{40}H_{56}$), die sich leichter in Äther bzw. Petroläther und viel schwerer in wasserhaltigem Alkohol lösen, die meisten enthalten jedoch Sauerstoff und

zeigen in Anwesenheit von freien, unveresterten *Hydroxylgruppen* gerade das umgekehrte Verhalten.

Die chemische Funktion des Sauerstoffs kann verschiedenartig sein, da, wie weiter unten gezeigt wird, nicht die Bindungsweise dieses Elementes, sondern die Art und Verteilung der Kohlenstoffbindungen ein besonderes Gepräge dem Carotinoidmolekül verleihen. Es enthalten:

Xanthophyll, Lutein, Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$: 2 OH-Gruppen,

Violaxanthin, Taraxanthin $C_{40}H_{56}O_4$: mindestens 3, wahrscheinlich 4 OH-Gruppen,

Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$: mindestens 4 OH-Gruppen (die Funktion von 2 O-Atomen ist unbekannt),

Capsanthin $C_{35}H_{50}O_3$: mindestens 2 OH-Gruppen (Funktion des dritten O-Atoms unbekannt),

Bixin $C_{25}H_{30}O_4$: 2 COOH-Gruppen (davon 1 als Methylester $-COOCH_3$),

Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$: 2 COOH-Gruppen (beide frei),

Azafrin $C_{28}H_{40}O_4$: 1 COOH-Gruppe (frei) und außerdem 2 Hydroxyle.

Die drei letzten Vertreter der Klasse sind Carbonsäuren und bilden eine besondere Untergruppe.

Für die Zwecke dieses Handbuches war es praktisch, noch eine andere Einteilung vorzunehmen. Wir unterscheiden: 1. *Carotinoide im engeren Sinne*, die wie Carotin selbst, 40 Kohlenstoffatome enthalten, 2. *Farbwachse*, d. h. natürliche Ester, die zu einem Carotinoid mit C_{40} und zu Fettsäure verseift werden können und 3. *Carotinoide mit weniger als 40 C-Atomen* im Molekül (und ihre Ester). Tabelle 1 beschränkt sich auf chemisch wohldefinierte Farbstoffe. Mit Ausnahme von Lutein und Fucoxanthin sind sie in höheren Pflanzen entdeckt worden.

Tabelle 1. Klasseneinteilung der Carotinoide.

Untergruppe	Kohlenwasserstoffe	Sauerstoffhaltige Pigmente[1]	Ester (Dipalmitate)
Carotinoide im engeren Sinne (mit 40 C-Atomen)	Carotin $C_{40}H_{56}$ (α- und β-Carotin)	Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$	
	Lycopin $C_{40}H_{56}$	Lutein $C_{40}H_{56}O_2$	Helenien $C_{72}H_{116}O_4$
		[illegible]$_6O_2$	Physalien $C_{72}H_{116}O_4$
		Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$	
		Taraxanthin $C_{40}H_{56}O_4$	
		Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$	
Carotinoide mit weniger als 40 C-Atomen		Capsanthin $C_{35}H_{50}O_3$	
		Bixin $C_{25}H_{30}O_4$	
		Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$	
		Azafrin $C_{28}H_{40}O_4$	

Die in der Tabelle angeführten Verbindungen sind sehr ungleichmäßig in der Natur verbreitet. Die größte Tendenz besteht zum Aufbau von Carotinoiden mit 40 C-Atomen, während die Vertreter der zweiten Untergruppe mehr oder weniger Spezialfarbstoffe sind. Hingegen wurden Carotin und Xanthophyll[2] von Willstätter und seiner Schule als nie fehlende Bestandteile des Blattgrüns erkannt, welche das Chlorophyll überall begleiten und wie dieses zu den verbreitetsten organischen Naturstoffen gehören.

Literatur und geschichtlicher Überblick. Die Literatur der Carotinoide ist umfangreich und zersplittert, so daß eine lückenlose Verarbeitung kaum möglich ist. Aus ver-

[1] *Die Carotinoide mit 40 C-Atomen und mit freien Hydroxylgruppen werden auch als „Xanthophylle" im weiteren Sinne bezeichnet.*

[2] In vielen Fällen kann das Xanthophyll von grünen Pflanzenteilen vorwiegend als Lutein definiert werden; Kuhn, Winterstein und Lederer (158), Näheres unter „Lutein".

schiedenen Stadien der Forschung liegen zusammenfassende Werke vor, mit einer Fülle von Beobachtungsmaterial und von theoretischen Darlegungen. Von historischem Interesse ist das Buch von KOHL (131) (1902) mit 772 Zitaten. Ein Jahrzehnt später erschien das klassische, oft herangezogene Werk von WILLSTÄTTER und STOLL (262), in dem namentlich die auf Carotin und Xanthophyll bezüglichen Ergebnisse kritisch besprochen und sehr vertieft werden (1913). Dann folgen die „Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure" von denselben Forschern und die methodische Zusammenfassung „Blattfarbstoffe" von WILLSTÄTTER (255) (1924). Inzwischen ist die reichhaltige Monographie von PALMER (196) erschienen, mit einem bis 1922 geführten Literaturverzeichnis. RUPE und ALTENBURG (216) haben das Gebiet (1911) lexikalisch bearbeitet, F. MEYER (176) gibt (1929) eine lehrbuchmäßige Zusammenfassung; eine mehr biologisch orientierte Monographie der Pflanzenfarbstoffe stammt von LUBIMENKO und BRILLIANT (173) (1924, russisch). Teilgebiete werden auch von PERKIN und EVEREST (202) (1918) sowie von RUPE, LENZINGER und JETZER (217) (1923) referiert. Auf pharmakognostischem Gebiete steht das bekannte Werk von TSCHIRCH (237) zur Verfügung, mikrochemische Methoden können bei MOLISCH (177) sowie bei TUNMANN und ROSENTHALER (245) nachgeschlagen werden.

Die Erforschung der Carotinoide zerfällt in drei deutlich getrennte Zeitabschnitte:

1. Von der Zeit von BERZELIUS bis zum Beginn der Untersuchungen von WILLSTÄTTER wird ein vielfältiges Material betreffend Vorkommen, Morphologie und Nachweis gesammelt und hauptsächlich mit Hilfe von botanischen und spektroskopischen Methoden studiert.

2. 1906—1913 arbeitet die WILLSTÄTTERsche Schule exakte Verfahren zur Trennung und präparativen Reindarstellung von Carotinoiden aus. Carotin, Xanthophyll, Lycopin, Lutein, Fucoxanthin werden beschrieben, ihre Zusammensetzung wird sichergestellt. Die Blattcarotine werden auch von pflanzenphysiologischem Standpunkte aus untersucht (225—263; 312).

3. Seit 1927 wendet sich das Interesse, gestützt auf neue Untersuchungsmethoden, der chemischen Konstitution zu. Die vorwiegend aliphatische, sehr stark ungesättigte Struktur wird erkannt. Gleichzeitig kommen die Carotinoide im engeren Sinne, die in der chemischen Systematik lange Zeit hindurch vereinsamt standen, mit altbekannten und neuentdeckten Pigmenten, mit Lipoiden, Isopren, Phytol, Terpenen und mit Kunstprodukten des Laboratoriums in Beziehung. Mikrochemische Methoden eröffnen den Weg zu feineren pflanzenphysiologischen Untersuchungen.

Chemisches Hauptmerkmal: Polyenstruktur. Es war schon früher bekannt, daß die Carotinoide ungesättigt sind, aber erst die Messung der Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung ließ klar erkennen, daß eine *ungewöhnlich große Anzahl von Äthylenbindungen vorliegt, und daß der Bau des Kohlenstoffgerüstes ganz oder vorwiegend aliphatisch* ist.

Die ersten Versuche wurden mit Carotin (ZECHMEISTER, CHOLNOKY und VRABÉLY [279]) und mit Crocetin (KARRER und SALOMON [122]) durchgeführt; über Azafrin und Bixin, dessen Zusammenhang mit den Carotinoiden KUHN und WINTERSTEIN (150) erkannten, lagen schon orientierende ältere Angaben vor (LIEBERMANN und MÜHLE [166] bzw. HERZIG und FALTIS [82]). KUHN und WINTERSTEIN haben auf die Ähnlichkeit des Carotins und Bixins mit ihren synthetischen Polyolefinen hingewiesen (s. unten) und den modernen Klassennamen „*Polyenfarbstoffe*" geprägt. PUMMERER und REBMANN (204) konnten die große Anzahl der Doppelbindungen auf einem unabhängigen Wege bestätigen (S. 1270). Über umkehrbare (partielle) Hydrierung von Polyenen vgl. bei KUHN und DRUMM (328).

Die heute vorliegenden Ergebnisse über die *Anzahl der Doppelbindungen in Carotinoiden* können auf Grund der Wasserstoffaufnahme folgend zusammengefaßt werden. Es enthalten:

13 Doppelbindungen: Lycopin (KARRER und WIDMER [129]).

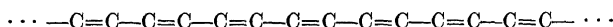
11 Doppelbindungen: Carotin (ZECHMEISTER, CHOLNOKY und VRABÉLY [279]), Xanthophyll (ZECHMEISTER und TUZSON [281]), Lutein, Zeaxanthin und sein Ester Physalien (KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157], ZECHMEISTER und CHOLNOKY [277]); Violaxanthin (KUHN und WINTERSTEIN [154]); Taraxanthin (KUHN und LEDERER [140]).

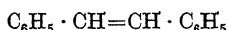
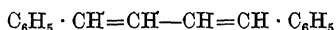
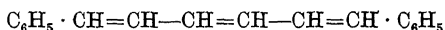
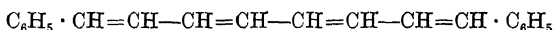
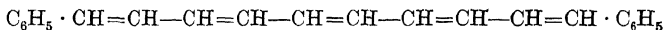
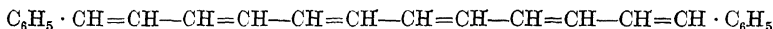
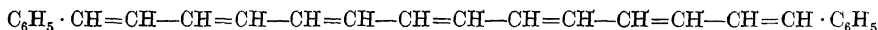
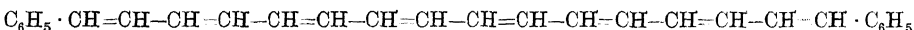
10(—11) Doppelbindungen: Fucoxanthin (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105]).

9 Doppelbindungen: Capsanthin (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [269]); Bixin (HERZIG und FALTIS [82]), KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160], KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE [108]).

7 Doppelbindungen: Crocetin (KARRER und SALOMON [122, 123], KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160]; Azafrin (LIEBERMANN und MÜHLE [166], KUHN, WINTERSTEIN und ROTH [159]).

Nicht nur das chemische Verhalten, sondern schon die *Farbe* zeigt deutlich, daß die natürlichen Polyene *lange, konjugierte Doppelbindungssysteme* als Chromophor enthalten müssen, etwa von der Form:

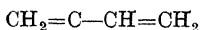
$$\cdots -C{=}C-C{=}C-C{=}C-C{=}C-C{=}C-C{=}C-C{=}C- \cdots$$

Auf Grund dieser neueren Ergebnisse kann die folgende Definition gegeben werden: *Die Carotinoide sind fettlösliche, wasserunlösliche, stickstofffreie (ganz oder vorwiegend) aliphatisch gebaute Polyenpigmente, deren Farbe durch ein langes System von konjugierten Doppelbindungen verursacht wird.* Werden die letzteren abgesättigt, so geht die Farbe verloren.

Derartige Gebilde hat die organische Chemie lange Zeit hindurch nicht gekannt, aber es fügte sich glücklich, daß KUHN und WINTERSTEIN (149) die Synthese einer ganzen Reihe von wohldefinierten Vertretern dieser Körperklasse gelungen ist, kurz bevor die rege Tätigkeit auf dem Gebiete der Pflanzencarotine einsetzte. Auf Grund ihrer Arbeiten ist die folgende Reihe der *Diphenyl-polyene* $C_6H_5 \cdot (CH{=}CH)_x \cdot C_6H_5$ lückenlos bekannt, und die Eigenschaften jener konstitutiv sichergestellten Modelle liefern manche Unterlagen für die Beurteilung der Naturstoffe:

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-äthylen (farblos)

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH-CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-buta-dien (gelbstichig)

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-hexa-trien (hellgrüngelb)

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-octa-tetraen (grünstichig chromgelb)

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-deca-pentaen (orange)

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-dodeca-hexaen (braunorange)

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-tetradeca-heptaen (kupferbronze)

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH \cdot C_6H_5$$
Diphenyl-hexadeca-octaen (blaustichig kupferrot)

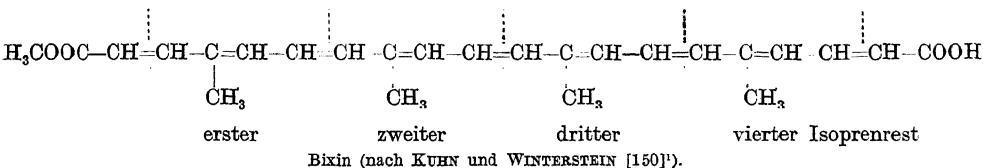
Man sieht, daß die Farbe der Carotinoide auf einer *langen* Reihe von konjugierten Doppelbindungen beruhen muß. Eigentlich wäre für die hochungesättigten Verbindungen große Unbeständigkeit und Neigung zu Polymerisation zu erwarten, es hat sich aber überraschenderweise gezeigt, daß durch *unmittelbaren* Anschluß von gewissen Gruppen an die beiden Enden des ungesättigten Systems das Molekül stabilisiert wird. Die empfindlichen Lückenbindungen werden in den synthetischen Polyenen durch Phenylreste geschützt. Damit durchaus vergleichbar ist die Struktur der meisten Carotinoide. In ihnen hat die Natur lange, offene Ketten von konjugierten Doppelbindungen geschaffen, und als Endgruppen z. B. hydroaromatische Kerne (Jononreste im Carotin- und Xanthophyllmolekül), oder Carboxyle (Bixin, Crocetin, Azafrin) angeschlossen.

Das Unterscheidende zwischen den natürlichen und synthetischen Polyenen besteht vor allem darin, daß die Kunstprodukte von KUHN und WINTERSTEIN, entsprechend dem Gange der Synthese, eine unverzweigte Kohlenstoffkette ent-

halten, während das Kohlenstoffgerüst der Carotinoide weitgehend *verzweigt* ist und zwar *Methylseitenketten meist in gegenseitigen 1,5-Stellungen* enthält. Dieses Strukturprinzip läßt schon einen *Zusammenhang mit Isopren*

$$CH_2{=}C{-}CH{=}CH_2$$
$$CH_3$$

vermuten, wie ihn WILLSTÄTTER und MIEG (260) für Carotin als wahrscheinlich angenommen, sodann KUHN und WINTERSTEIN (150) an Hand ihrer Bixinformel[1] erläutert haben (vgl. auch die Crocetinformel bei KARRER und SALOMON [123], sowie KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160], KUHN und L'ORSA [142]).

$$H_3COOC{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$$

erster zweiter dritter vierter Isoprenrest

Bixin (nach KUHN und WINTERSTEIN [150][1]).

Ein ganz ähnliches Strukturprinzip beherrscht das Carotinmolekül, das hydroaromatische Ringsysteme als Endgruppen trägt und ferner das rein aliphatisch gebaute Lycopin.

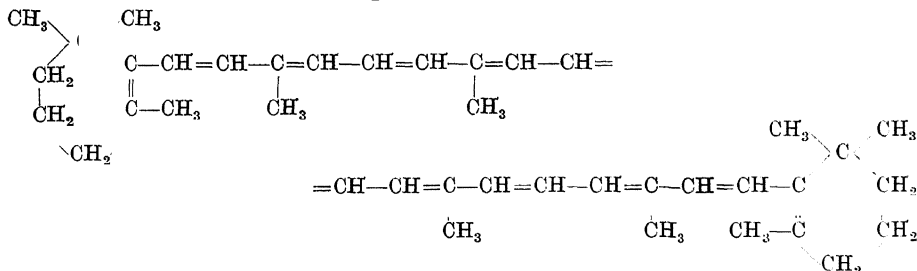
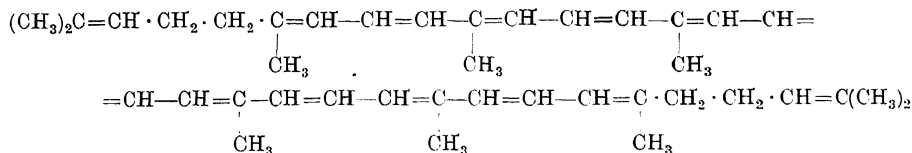
In den untenstehenden Symbolen sieht man allerdings eine „Umstellung" der Isoprengruppen in der Mitte des Moleküls (1,6-Lage zweier Methyle), die wahrscheinlichsten Formulierungen lauten nämlich:

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown\ \ \ CH_3 \\ \quad\ \ C \\ CH_2\diagup\ \ C{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=} \\ \ |\qquad\ \ \| \\ CH_2\quad\ \ C{-}CH_3 \\ \quad\diagdown CH_2\diagup \end{array}$$

$$\begin{array}{r} CH_3\diagdown\ \diagup CH_3 \\ C\qquad \\ {=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}C\diagup\qquad\diagdown CH_2 \\ \|\qquad\quad\ | \\ CH_3{-}C\qquad\ CH_2 \\ \diagdown CH_2\diagup \end{array}$$

Formel für β-Carotin. (Nach KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105].)

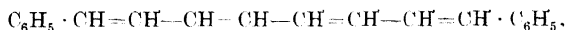
$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}$$

$${=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{=}C(CH_3)_2$$

Formel für Lycopin. (Nach KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN [106].)

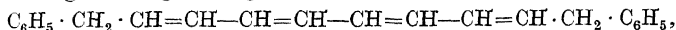
Der (vorwiegend) offene Bau des Kohlenstoffgerüstes, die ununterbrochene Wiederholung der dehydrierten Isoprengruppe und damit der konjugierten Doppelbindungen, schließlich die charakteristisch gestellten Methylseitenketten verleihen dem Carotinoidmolekül ein ganz eigenartiges Gepräge.

Es ist eine wichtige Aufgabe, die *Wechselbeziehung zwischen Farbe und Konstitution* von solchen Gebilden zu erfassen. Die Bestimmung der konjugierten Doppelbindungen allein reicht nicht aus, da die Farbe eine Polyens auch von jenen Atomgruppen mitbedingt wird, die sich *unmittelbar* an das ungesättigte System anschließen. So ist nach KUHN und WINTERSTEIN (149) das Diphenyl-octatetraen

$$C_6H_5\cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH\cdot C_6H_5,$$

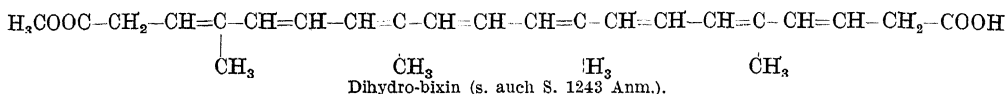
---

[1] Über eine neue, *symmetrische* Formulierung des Bixins vgl. S. 1328 (KUHN und WINTERSTEIN [307], KARRER und Mitarbeiter [321]) (*Nachtrag*).

in welchem die Benzolringe und die konjugierten Doppelbindungen der aliphatischen Kette benachbart sind, grünstichig chromgelb, während Dibenzyl-octatetraen

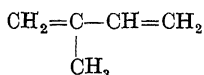
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5,$$

gleichfalls vier konjugierte Doppelbindungen in offener Kette enthaltend, farblos ist. Der überraschend große Unterschied wird von den beiden CH_2-Gruppen verursacht, welche die Phenylreste vom Doppelbindungssystem abtrennen.

Im Bixinmolekül kommt eine farbverstärkende Rolle den endständigen Carboxylen zu (vgl. die Formel S. 1243). Lagert man zwei Wasserstoffatome an (KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE [108]), so erfolgt eine derartig starke Farbaufhellung von Rot nach Gelb, daß diese durch das Verschwinden einer Doppelbindung allein nicht erklärt werden kann, sondern teils auf die Abtrennung der Carboxyle von den Doppelbindungen zurückzuführen ist:

$$H_3COOC{-}CH_2{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH$$

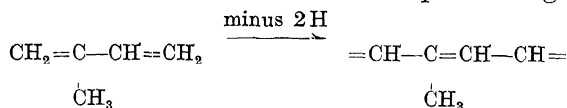
Dihydro-bixin (s. auch S. 1243 Anm.).

KUHN und WINTERSTEIN (152) haben mitgeteilt, daß eine dem aliphatischen Doppelbindungssystem unmittelbar angeschlossene COOH- oder C_6H_5-Gruppe in bezug auf die Farbbildung einem Zuwachs von annähernd $1^1/_2$ aliphatischen Doppelbindungen entspricht. Das Bixin enthält also $9 + 2 \cdot 1{,}5 = 12$ „Doppelbindungen", was durch Vergleich mit den synthetischen Polyenen bestätigt werden konnte. Ähnlich gelingt es, die Farbe von anderen Carotinoiden abzuleiten und an Hand des synthetischen Vergleichsmaterials zu erklären[1].

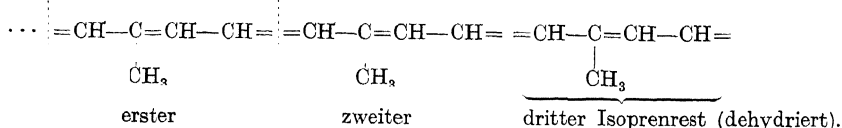
Zusammenhänge zwischen Isopren, Terpenen, Phytol und Carotinoiden. Zu den wichtigsten Bausteinen der organischen Pflanzenstoffe gehört bekanntlich das *Isopren,*

$$CH_2{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

Bruttoformel C_5H_8, dessen Beteiligung an phytochemischen Synthesen immer plastischer hervortritt. Es ist dies auch verständlich, wenn man z. B. den schon unter sehr milden Bedingungen außerordentlich glatten Ablauf der von DIELS (21) studierten Diensynthesen in Betracht zieht.

Die Abkömmlinge des Isoprens bilden sich in der Pflanze anscheinend auf dreierlei Art: 1. durch direkte Addition der C_5H_8-Reste, welche zu Terpenen führt, 2. durch Addition und gleichzeitige Hydrierung, wie sie schon WILLSTÄTTER, MAYER und HÜNI (259) bei der Bildung des Phytols angenommen haben und 3. durch Addition der C_5H_8-Reste unter gleichzeitiger *Dehydrierung,* wobei Pigmente mit konjugierten Doppelbindungen entstehen (nach KUHN und WINTERSTEIN [150]). Es besteht also ein genetischer Zusammenhang zwischen Terpenen, Kautschuk und Carotinoiden.

Denkt man sich 2 Wasserstoffatome vom Isopren entzogen,

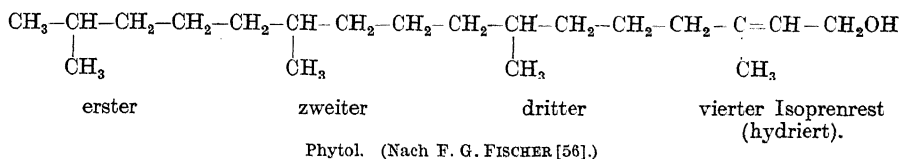
$$CH_2{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{minus } 2H} {=}CH{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}$$

so entsteht eine Gruppierung, durch deren Anschluß an ähnliche Reste die Ausbildung des für die Carotinoide typischen konjugierten Systems (mit Methylseitenketten) zwanglos erklärt wird:

$$\cdots \underbrace{{=}CH{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}}_{\text{erster}} \; \underbrace{{=}CH{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}}_{\text{zweiter}} \; \underbrace{{=}CH{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}}_{\text{dritter Isoprenrest (dehydriert).}}$$

[1] Eine praktische Vergleichsmethode besteht darin, daß man den Strich von festen Präparaten auf einer weißen Tonplatte untersucht.

Wie ersichtlich, entfallen in einem solchen System auf n Isoprenreste (also auch auf n Methylseitenketten) $2n + 1$ Doppelbindungen. Dies gilt zwar nicht für alle Carotinoide, doch ist fast allgemein beobachtet worden, daß die Anzahl der Äthylenbindungen eine unpaare ist: 7, 9, 11 oder 13.

Ein weiterer, sehr verbreiteter Naturstoff, mit dem sich nahe Beziehungen ergeben haben, ist *Phytol* $C_{20}H_{40}O$, ein im grünen Blatte mit dem Chlorophyllkomplex veresterter, farbloser Alkohol. Die schon von WILLSTÄTTER und MIEG (260) erwogene Verwandtschaft desselben mit den Blattcarotinoiden wurde durch die Aufstellung der F. G. FISCHERschen (56) Phytolformel bestätigt:

$$\underset{\text{erster}}{CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-}\underset{\text{zweiter}}{CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-}\underset{\text{dritter}}{CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-}\underset{\text{vierter Isoprenrest (hydriert).}}{CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH}$$

Phytol. (Nach F. G. FISCHER [56].)

Man stellt sich, wie erwähnt, die Bildung des Phytols durch gleichzeitige Addition und Reduktion von Isoprenresten vor. Es bleibt auch die Möglichkeit offen, daß das fertige Phytol im Gewebe zu Carotinoiden dehydriert wird (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [269], vgl. auch die Ausführungen von KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN [106] betr. Lycopin). Im Falle des Physaliens würde allerdings die Menge des in Form von Chlorophyll anwesenden Phytols hierzu nicht ausreichen (quantitative Untersuchungen von KUHN und BROCKMANN [135]).

Daß Dehydrierungen bei der phytochemischen Polyensynthese unter Beteiligung des Luftsauerstoffs eine Rolle spielen, geht auch aus Beobachtungen hervor, die an Pigmenten von reifenden Fruchthäuten gemacht wurden (S. 1247).

Neuerdings ist es gelungen, zwischen Phytol und Carotinoidderivaten eine chemische Brücke zu schlagen. KARRER und HELFENSTEIN (102) denken sich das symmetrisch gebaute *Lycopin* (Formel: S. 1243) aus zwei gleichen Hälften gebildet, etwa so, daß sich 2 Mole Phytolaldehyd vereinigten und zum Tomatenfarbstoff dehydriert wurden. In der Tat haben die genannten Autoren (mit PIEPER und WETTSTEIN [103]) den von ihnen aus Dihydro-phytylbromid synthetisch bereiteten Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{82}$ mit perhydriertem Lycopin (aus Tomaten) $C_{40}H_{82}$ konstitutiv identifiziert. Der nur halb so hochmolekulare Grundkohlenwasserstoff des Safranpigments Crocetan (KARRER und GOLDE [98]) besitzt nach KUHN und L'ORSA (142) die Formel $C_{20}H_{42}$ und ist vielleicht mit dem Kohlenwasserstoff des Phytols Phytan $C_{20}H_{42}$ (F. G. FISCHER [56]) konstitutiv identisch.

Es darf heute als sehr wahrscheinlich gelten, daß drei wichtige Komponenten des Blattpigments *Phytol, Carotin und Xanthophyll derselben chemischen Quelle (Isopren) entstammen*[1]. Ein biochemischer Übergang zwischen dem Chlorophyll selbst bzw. den Porphyrinen und Carotinoiden wurde von EULER und HELLSTRÖM (39) erwogen.

Beobachtungen über die Bildung von Carotinoiden in der Pflanze. Polyenpigmente werden für sich allein oder in Zusammenhang mit dem Erscheinen und Verschwinden des Chlorophylls unter mannigfachen Bedingungen aufgebaut, deren Erforschung noch nicht weit gediehen ist. Für die natürliche Carotinoidsynthese ist es charakteristisch, daß sie auch im Dunkeln verlaufen kann, während zur Erzeugung von Chlorophyll aus seiner farblosen Vorstufe, wie bekannt, meist Licht benötigt wird (vgl. z. B. bei SJÖBERG [224]). Das klassische Beispiel dafür, daß eine starke Anhäufung von Polyen bei Lichtabschluß und unabhängig von einer Chlorophyllbildung stattfinden kann, bietet die Mohrrübe (*Daucus carota*).

---

[1] Zusammenfassung: BOGERT (319). — Eine gänzlich andere Ansicht vertritt EMDE (26).

a) Blätter. Eine gewisse Analogie mit den Bedingungen, die bei dem Aufbau des Karottenfarbstoffes obwalten, findet man im Falle der unter Lichtabschluß entwickelten, chlorophyllfreien „*etiolierten*" *Blätter.*

Wenn auch die Zusammensetzung ihres gelben Pigments teils noch umstritten ist, so kann das häufige Vorkommen von Carotinoiden in solchen Gebilden nicht mehr bezweifelt werden (vgl. z. B. COWARD [17], VAN WISSELINGH [265], SJÖBERG [224] und PALMER [196], S. 48—53).

Allerdings ist Vorsicht bei der Beurteilung des etiolierten Blattgelbes geboten, dessen chemischer Bestand von Pflanze zu Pflanze und auch mit dem Entwicklungsstadium variieren kann. So stellten WILLSTÄTTER und STOLL ([263], S. 134) fest, daß der Farbstoff ihrer etiolierten Bohnenblätter weder Carotin noch Xanthophyll ist, da er sich in Wasser löst, mit Alkalien tiefgelb färbt und beim Ansäuern ausbleicht. Hingegen war in den untersuchten etiolierten Maisblättern neben viel wasserlöslichem Farbstoff schon Carotinoid enthalten. EULER und HELLSTRÖM (39) fanden in etiolierten Gerstenkeimlingen wohl Xanthophyll, aber so gut wie kein Carotin, dessen Bildung erst nach Lichtzufuhr, parallel mit dem Auftreten des Chlorophylls erfolgte. Hier scheint auch die Carotinsynthese unter Beteiligung von Licht zu verlaufen.

Es sei betont, daß ein etioliertes Blatt bei nachträglicher Belichtung in der Regel ergrünt, daß also die Chlorophyllvorstufe sowie der entsprechende enzymatische Apparat bereits im Dunkeln zur Verfügung steht.

Das Resultat der unter normalen physiologischen Bedingungen verlaufenden Pigmentbildung liegt im *Blattgrün* vor, das Chlorophyll *a*, Chlorophyll *b*, Carotin und Xanthophyll (bzw. Lutein) in konstantem Mengenverhältnis enthält (WILLSTÄTTER und STOLL [262]). Diese Tatsache weist auf eine wichtige, noch unklare Funktion der gelben Komponenten hin.

Das Bild verschiebt sich bei Eintritt des *Herbst*wetters, als die raschere Zerstörung des Chlorophylls einsetzt, dessen Menge schon früher ein Maximum überschritten hat. Dann unterliegen auch die Carotinoide allmählich eintretenden, zunächst noch nicht tiefgreifenden Veränderungen. Ihr Farbstoffcharakter geht nur sehr langsam verloren und außerdem treten gelbe, wasser- und alkalilösliche, noch wenig erforschte Pigmente im absterbenden Blatte auf, so daß das herbstliche Laub in gelben und rötlichen Farben prangt. Nach KUHN und BROCKMANN (135) vollzieht sich gleichzeitig mit den ersten Umwandlungen der Xanthophylle eine Veresterung derselben, somit ein Aufbau von Farbwachsen in gewaltigen Ausmaßen im herbstlichen Blatt, während das grüne Sommerblatt nur freies Xanthophyll enthält (vgl. auch KARRER und Mitarbeiter [105]).

Die vergleichende Untersuchung der grünen und gelben Blätter von folgenden Pflanzen hat klar ergeben, daß beim *Vergilben* ein starker Abfall des Quotienten freie Xanthophylle/ Xanthophyll-ester erfolgt: *Tropaeolum majus*, *Prunus cerasus*, *Castanea vulgaris*, *Rheum officinale*, *Acer platanoides*, *Populus tremula*, *Fagus silvatica*, *Salix*. Die „Herbstxanthophylle" von TSWETT sind nach KUHN und BROCKMANN (135) Ester der Xanthophylle und ihrer ersten Zersetzungsprodukte.

Die älteren Untersuchungen wurden von PALMER ([196], S. 55) zusammenfassend referiert; vgl. auch die Beobachtungen von EULER, DEMOLE, WEINHAGEN und KARRER [37] sowie von SJÖBERG [224]).

An das alltägliche Bild der herbstlichen Vergilbung reihen sich besondere Fälle an, in denen das Blatt entweder schon im Sommer bunt ist oder aber das Winterblatt eine rote Pigmentierung erhält.

b) Früchte. Interessant sind die Vorgänge, die sich bei der Reife von vielen Früchten, vornehmlich in der Fruchthaut abspielen. Hier liegen die Verhältnisse teils ähnlich, zum Teile aber völlig anders als bei der herbstlichen Vergilbung des Blattes.

Im einfachsten Falle beruht der Farbumschlag der zunächst grünen, dann reifenden Frucht in Gelb oder Rot nur auf dem Verschwinden des Chlorophylls, ohne daß eine namhafte Verschiebung des Carotin- und Xanthophyllgehaltes stattfinden würde. So wird die gelbe Farbe der reifen Bananen-

schale im wesentlichen nur durch Carotinoide verursacht, die in gleicher Menge schon in der grünen Frucht vorhanden, aber vom Chlorophyll verdeckt waren (LOESECKE [171]).

Bei anderen Früchten ist der Vorgang viel verwickelter. Hier verschwinden zunächst nicht nur die Chlorophylle, sondern auch ihre gelben Begleiter, so daß nicht selten örtlich und zeitlich eine (fast) *farblose Phase* auseinandergehalten werden kann. Alsbald setzt aber *neuerlich Polyenbildung* ein, und es entwickelt sich die feurigrote Farbe der reifen Fruchthaut. Merkwürdigerweise erscheint manchmal wieder Carotin, das bereits früher als Begleiter des Chlorophylls anwesend, aber dann verschwunden war.

Die wichtigsten äußeren und inneren Faktoren, deren Einfluß auf diese Vorgänge untersucht werden muß, sind: *Licht*, *Luftsauerstoff*, *Temperatur* und *Enzyme*.

Die *Belichtung* scheint keine entscheidende Rolle zu spielen[1], dagegen ist ein *Sauerstoffbedarf* der reifenden Frucht wiederholt festgestellt worden, indem man beobachtete, daß die Rötung der folgenden Früchte in Kohlendioxydatmosphäre ausbleibt:

Tomate (*Lycopersicum esculentum*; LUBIMENKO [(172), S. 119]; vgl. auch bei DUGGAR [23]),
Paprika (*Capsicum annuum*; ZECHMEISTER und CHOLNOKY [269]),
Judenkirsche (*Physalis Alkekengi* und *Ph. Franchetti*; KUHN und WIEGAND [148]),
Schmerwurzbeere (*Tamus communis*; ZECHMEISTER und CHOLNOKY [274]).

Der Einfluß der *Temperatur* auf die Polyensynthese ist an dem Beispiel der Tomate untersucht worden. Nach DUGGAR (23) bleibt das Röten aus und es erscheint statt Lycopin ein gelber Farbstoff, wenn die Früchte bei 30° oder darüber zur Reife gelangen. Durch nachträgliches Aufbewahren bei tieferen Temperaturen läßt sich die bekannte rote Pigmentierung hervorrufen, der thermische Einfluß ist also umkehrbar. EULER, KARRER, KRAUSS und WALKER (47) haben in Bestätigung der DUGGARschen Beobachtungen festgestellt, daß die Hauptmenge des bei 30° gebildeten gelben Pigments gar kein Carotinoid ist, sondern ein alkalilöslicher Farbstoff (Flavon ?). Zur Erklärung machen die Autoren die einleuchtende Annahme, daß die Lycopinbildung ein enzymatischer Vorgang sei, für den das Temperaturoptimum mit 30° bereits überschritten wird.

Schon LUBIMENKO ([172], S. 127) war der Ansicht, daß enzymatische, und zwar peroxydatische Wirkungen bei der Rötung der Tomate mitspielen und er hält drei Teilvorgänge der Reife auseinander: 1. in der ersten Periode, als synthetische Reaktionen noch nicht von Oxydationsprozessen in den Hintergrund gedrängt werden, findet eine Chlorophyllanhäufung statt; 2. später erlangen Oxydationsvorgänge die Oberhand, wobei das Chlorophyll nebst seinen gelben Begleitern zerstört und in farblose, unbekannte Stoffe verwandelt wird; 3. schlägt die farbstoff-erzeugende Tätigkeit der Plastiden eine neue Richtung ein und es beginnen sich stickstofffreie Pigmente (Carotinoide) anzuhäufen, wobei die Möglichkeit der Beteiligung von Abbauprodukten der vorangehenden Phase besteht; (zu diesen Gedankengängen sei bemerkt, daß die letzte Stufe auch der Chlorophyllbildung ein Oxydationsprozeß ist; NOACK und KIESSLING [191]).

Der entscheidende chemische Schritt dürfte nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes die *Dehydrierung* einer farblosen Vorstufe sein. Die wahrscheinliche Beteiligung von Enzymen ist noch nicht sichergestellt und für die experimentelle Bearbeitung ähnlicher Vorgänge eröffnet sich ein breites Feld.

Die *Bildung eines Farbwachses* (Physalien) wurde von KUHN und BROCKMANN [135] quantitativ verfolgt (Näheres s. unter „Physalien").

Beziehungen zwischen Carotinoiden und Lipoiden. Wiederholt hat man die pflanzenphysiologisch interessante Frage erörtert, ob carotinoide Farbstoffe, die in der Regel von Lipoiden begleitet werden, frei oder chemisch gebunden im Gewebe enthalten sind. Für die Kohlenwasserstoffe Carotin und Lycopin ist das freie Vorkommen schon von rein chemischem Standpunkte aus einleuchtend, während für die Pigmente des Xanthophylltypus, die nach KARRER, HELFEN-

[1] Vgl. dazu neue Beobachtungen von SMITH und SMITH (309): Lichtdicht eingehüllte Tomaten wuchsen zuerst weiß (ohne Chlorophyll) heran, später wurden sie rot, wie normale Früchte. Bei Früchten verschiedener Sorte waren die Ergebnisse nicht einheitlich.

STEIN und WEHRLI (104) Hydroxyle enthalten, beide Möglichkeiten offen stehen. Vor kurzem hat man chemisch-präparative Beweise dafür erbracht, daß solche Carotinoide sehr häufig an farblose Substanzen gekettet, nämlich *mit Fettsäure verestert* sind. Zunächst wurde gezeigt, daß das Physalien der Judenkirsche (*Physalis Alkekengi* und *Ph. Franchetti*) und des Bocksdorns (*Lycium halimifolium*) nichts anderes ist, als der Dipalmitinsäureester des Xanthophyllisomeren Zeaxanthin. Im Wege der alkalischen Hydrolyse wird es nämlich zu Zeaxanthin und 2 Mol. Palmitinsäure zerlegt (gleichzeitige Arbeiten von KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (156, 157), sowie von ZECHMEISTER und CHOLNOKY (276, 277). Auch Luteinester sind, namentlich in Blüten, sehr verbreitet (KUHN und WINTERSTEIN [153]). In den gelben Stiefmütterchen (*Viola tricolor*) läßt sich verestertes Violaxanthin nachweisen (KUHN und WINTERSTEIN [154]), die Blüten des Löwenzahns (*Taraxacum officinale*) enthalten sowohl verestertes Xanthophyll (KARRER und SALOMON [124]), als auch Ester des Taraxanthins (KUHN und LEDERER [140]). Hingegen sind grüne Blätter frei von Farbwachs (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105], KUHN und BROCKMANN [135]), erst beim Vergilben findet die Veresterung statt.

Während das Pigment der Physalis- und Lyciumbeeren im wesentlichen aus einer chemischen Einzelverbindung (Dipalmitat) besteht, trifft man im Pflanzenreiche zahlreiche Fälle an, in denen das hydroxylhaltige Carotinoid mit mehreren Säuren in Verbindung getreten ist. Näher untersucht wurde das Estergemisch der Paprikaschoten (*Capsicum annuum*), das sozusagen im chemisch-technischen Sinne als ein *Farbwachs* aufgefaßt werden muß. An dem Aufbau des in Form von roten Krystallen isolierten Gesamtesters (Abb. 57 S. 1348 sind dieselben Säuren beteiligt, welche das begleitende farblose Lipoid gebildet haben (Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Carnauba- und Ölsäure; ZECHMEISTER und CHOLNOKY [271]). Capsanthin spielt hier also dieselbe Rolle, wie Glycerin und hochmolekulare Alkohole, von denen es mit dem ersten die Mehrwertigkeit der Alkoholfunktion, mit den letzteren die beträchtliche Molekulargröße gemein hat.

Durch die referierten Befunde ist das gemeinsame Vorkommen von Polyenen und Lipoiden verständlicher geworden. Es handelt sich nicht um ein zufällig gleichzeitiges Auftreten, sondern man erkennt die nahe genetische Beziehung zwischen den beiden Körperklassen. *Die Pflanze bringt dreierlei Lipoidarten aus folgenden Bausteinen hervor:*

1. Farblose Säure mit farblosem Alkohol verestert: *gewöhnliche Fette und Wachse*;
2. farbige Polyensäure mit farblosem Alkohol (Phytol) verestert: *Chlorophyll*;
3. farblose Säure mit farbigem Polyenalkohol verestert: *Farbwachse*, vom Typus des Physaliens oder des Capsicum-Gesamtesters.

Während also im Chlorophyll die saure Komponente Träger der Farbe ist, trifft man unter den Carotinoiden Vertreter einer Körperklasse an, die das Chromophor in der alkoholischen Komponente enthalten. Das Grundprinzip ist aber in beiden Fällen das gleiche, nämlich die *Veresterung eines Pigments mit einem farblosen Pflanzenstoff.* Prinzipiell wäre es nicht auszuschließen, daß auch der Chlorophyllkomplex mit Xanthophyll in Verbindung trete.

Man kann annehmen, daß die Bildung von gewöhnlichem Lipoid und von Farbwachs parallel verläuft, indem die im Gewebe aufgebaute Fettsäure teils mit farbigen, teils mit farblosen Alkoholen in Verbindung eingeht. Unter bestimmten Bedingungen wäre es aber auch möglich, daß die Farbstoffester Zwischenprodukte der gewöhnlichen Fett- und Wachssynthese sind.

Vom präparativen Standpunkte sei in bezug auf die ältere Literatur bemerkt, daß man auf dem Wege der alkalischen Hydrolyse zweifellos in vielen Fällen nicht den nativen Farbstoff, sondern nur dessen alkoholische Komponente krystallinisch abgeschieden hat: mit der Verseifung der farblosen Lipoide läuft nämlich die Spaltung des Polyenwachses parallel. Möglicherweise ist in einzelnen Fällen infolge von lipatischen Einflüssen auch ohne Anwendung von Lauge ein hydrolytischer Abbau des extrahierten Farbwachses eingetreten.

Rolle der Carotinoide in der Pflanze. Die Funktion der Carotinoide im pflanzlichen Stoffwechsel ist unklar, das Problem soll daher in gedrängter Form besprochen werden. Naturgemäß stehen Carotin und Xanthophyll im Mittelpunkt des Interesses, da sie im grünen Blattpigment in einem konstanten Mengenverhältnis zueinander und zum Chlorophyll vorliegen. Kaum begonnen ist die pflanzenphysiologische Bearbeitung von Polyenen, die mehr oder weniger Spezialfarbstoffe sind.

Über die Funktion der Blattcarotinoide hat man verschiedentlich Meinungen geäußert. Vor allem kommt eine etwaige Funktion bei dem *Assimilations-* bzw. *Atmungsvorgang* in Betracht. WILLSTÄTTER und STOLL (263) haben im Rahmen ihrer grundlegenden Versuche über die *Assimilation der Kohlensäure* auch die Rolle der gelben Pigmente geprüft, mit dem Ergebnis, daß sich eine Beteiligung an keinem dieser Prozesse beweisen läßt. Auch die schon früher ausgesprochene Hypothese (vgl. auch bei BALY und DAVIES [4]), wonach die gelben Farbstoffe die Einstellung des Komponentenverhältnisses von Chlorophyll *a* und *b* bewirken sollen, indem sie entsprechend ineinander übergehen, mußte verlassen werden: „Es ist ... kein Anzeichen dafür gefunden worden, ... daß durch den Assimilationsvorgang eines der beiden Carotinoide in das andere umgewandelt wird." ... „Wenn die Carotinoide überhaupt eine Funktion im Assimilationsvorgang haben, so muß es eine indirekte und es kann keine durch ihre Lichtabsorption bedingte sein. Es ist möglich, daß sie zu einer Einrichtung gehören, welche das Chlorophyll vor Photooxydation schützt" (WILLSTÄTTER und STOLL [263], S. 5, 7).

NOACK (189) findet, daß Carotin und Xanthophyll tatsächlich einen Lichtschutz auf das Chlorophyll ausüben können, während nach der Meinung von WENT die empfindlichen Enzyme der Zelle durch Carotin und Xanthophyll der chemisch wirksamen Bestrahlung entzogen werden. Neuerdings kommen indessen WARBURG und NEGELEIN (249, 250) wiederum zum Ergebnis, daß die Blatt-Carotinoide photisch bei der Assimilation mitwirken.

Klar negativ sind die Resultate von WILLSTÄTTER und STOLL (263) in bezug auf die Beteiligung an dem *Atmungsvorgang.* Durch starke Steigerung der Atmungstätigkeit gelang es nämlich nicht, das Mengenverhältnis Carotin : Xanthophyll im Blatte zu verschieben, während dies bei einer direkten Mitwirkung der Pigmente zu erwarten wäre. Überhaupt muß man sagen, daß eine wechselseitige Umwandlung von Carotin und Xanthophyll, die auf Grund der Bruttoformeln $C_{40}H_{56} + O_2 \rightleftarrows C_{40}H_{56}O_2$ so nahe zu liegen scheint, bisher nirgends einwandfrei nachgewiesen werden konnte.

Neuerdings berichten FODOR und SCHOENFELD (59), daß Carotin bzw. oxydiertes Carotin in kolloidaler Verteilung als Wasserstoffacceptoren wirksam sind und betonen die Bedeutung dieser Funktion für den Atmungsvorgang.

In Zusammenhang mit den obigen Ausführungen sei schließlich erwähnt, daß man carotinoidfreie Pflanzenzellen kennt, die normale Atmungserscheinungen zeigen.

Beziehungen zwischen pflanzlichen und tierischen Carotinoiden. Vertreter der Polyenklasse sind auch in der Tierwelt verbreitet (ausführliches Referat bei PALMER [196], S. 125 bis 198) und bilden normale Bestandteile des menschlichen Körpers, z. B. des Blutserums. In der menschlichen Placenta wurden Xanthophylle, Xanthophyll-ester und Carotin nachgewiesen (KUHN und BROCKMANN [135]). — Bei sehr reichlicher Carotinoid-zufuhr, z. B. bei dauernd übermäßigem Karotten- oder Kürbisgenuß können in der Haut pathologische Pigmentansammlungen hervortreten. — Im Corpus rubrum der Kuh kommt reichlich Carotin vor (KUHN und BROCKMANN [135]), krystallisiertes Carotin wurde schon früher aus dem Corpus luteum desselben Tieres sowie aus Rindergallensteinen gewonnen (ESCHER [28] bzw. FISCHER und RÖSE [58]). Auch aus Nebennieren konnte Carotin isoliert werden (BAILLY und NETTER [304].

Nach unseren derzeitigen Kenntnissen sind *die im Tierreich vorkommenden Carotinoide pflanzlichen Ursprungs.* Ein schönes Beispiel dafür liefert das gelbe Pigment des Hühnereies, welches keineswegs ein charakteristisches Produkt des animalischen Stoffwechsels ist. WILLSTÄTTER und ESCHER (258) haben daraus eine schön krystallisierte Xanthophyllart gewonnen, das nach KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158) sowie KUHN und SMAKULA (145) beispielsweise zu zwei Dritteln aus Lutein und zu einem Drittel aus Zeaxanthin besteht. Je nach der Fütterung lassen sich Eidotter erzeugen, die fast ausschließlich Zeaxanthin oder überwiegend Lutein enthalten. PALMER und KEMPSTER (199) fanden sogar, daß die Henne entwicklungsfähige Eier mit carotinoidfreiem, fast farblosem Dotter legt, wenn sie dauernd carotinoidfreie Nahrung erhält (vgl. auch bei PALMER und ECKLES [198]). Füttert man aber mit Physalien (Zeaxanthin-dipalmitinsäureester), so erfolgt Hydrolyse und der Dotterfarbstoff besteht dann aus freiem Zeaxanthin (KUHN und BROCKMANN [135]).

Die mit der vegetabilischen Nahrung aufgenommenen Carotinoide können den Organismus sowohl höherer wie auch niederer Tiere unverändert passieren. So ergibt das von H. FISCHER (57) im Schafkot nachgewiesene Polyen nach KARRER und HELFENSTEIN (100) ein Xanthophyllpräparat, welches grünen Pflanzenteilen entstammt, auch aus frischem Kuhkot gewonnen werden kann und von etwas Carotin begleitet wird. Den Körper eines

niederen Tieres hat das von OKU (192) aus japanischer Rohseidenfaser krystallisiert abgeschiedene Xanthophyll passiert, das biologisch aus Maulbeerblättern stammt.

Beziehungen zu Vitaminen. Wachstumfördernde *Vitamin-A-Wirkungen* von carotinhaltigem Pflanzenmaterial und von krystallisiertem Carotin wurden schon von STEENBOCK beobachtet, der für die Identität des Vitamins mit einem carotinartigen Farbstoff eintrat. Nachdem seine Befunde mehrfach angezweifelt worden sind, haben in den letzten Jahren namentlich EULER sowie KARRER (mit mehreren Mitarbeitern) dieses wichtige Problem einer Neubearbeitung unterzogen. Es gelang ihnen der Nachweis, daß sorgfältig gereinigtes Carotin (aus Mohrrüben, Brennesseln, Gras usw.) starke A-Wirkung zeigt und den zum Stillstand gekommenen Wachstumsvorgang der Ratte in minimalen Tagesdosen neu belebt. Die Ergebnisse wurden von mehreren Autoren, z. B. von MOORE (87), bestätigt; sogar mit einem 40 Jahre alten Carotin-Präparat ließen sich positive Resultate erzielen (KARRER [92], JAVILLIER und EMERIQUE [183, 184]).

Die physiologische Wirksamkeit von α- bzw. β-Carotin, welche in schwankendem Mengenverhältnis das pflanzliche Gesamtcarotin bilden, liegt in der gleichen Größenordnung (KUHN und BROCKMANN [133]; EULER, KARRER, HELLSTRÖM und RYDBOM [46]; ROSENHEIM und STARLING [215]; KARRER, EULER und HELLSTRÖM [296]). Dagegen ist das sogenannte Isocarotin (S. 1288) ohne Einfluß auf das Wachstum (KUHN und LEDERER [306]), während β-Oxycarotin (S. 1287) starke Wirksamkeit zeigt (KUHN und BROCKMANN [304]).

Sichergestellt ist ferner die Tatsache, daß die Vitamin-A-Wirksamkeit von zahlreichen Pflanzenmaterialien mit dem Carotingehalt parallel läuft und daß eine Carotinbestimmung auch über den Wirkungsgrad des Extraktes unterrichtet (EULER, DEMOLE, KARRER und WALKER [36]).

Trennung von Vitamin A und Carotinoiden: KARRER und SCHÖPP (324).

Es wurde mehrfach die Frage diskutiert, ob die Wirkung dem reinen Farbstoff selbst zukommt oder aber hartnäckig anhaftenden Begleitern. Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, daß das mit der pflanzlichen Nahrung aufgenommene *Carotin* selbst ein *Provitamin* ist und *im Tierkörper teils zu einem hochwirksamen Vitamin*, dem eigentlichen Träger der Wachstumswirkung *verwandelt wird.* Das Schicksal des Carotins im Organismus wurde (meist im Hinblick auf diese Möglichkeit) z. B. von AHMAD (2), BINET und STRUMZA (6), CAPPER (10), GLANZMANN (63, 294), HEILBRON (77), MOORE (183, 184), OLCOTT (193) u. a. studiert.

Wichtige Beobachtungen stammen von EULER und KARRER (44, 45) (vgl. auch KARRER, MORF und SCHÖPP [118, 119]). Diesen Forschern gelang es, aus dem Trane des *Hippoglossus* und *Scombresox* carotinfreie Präparate zu gewinnen, deren Vitamin-A-Wirkung diejenige des Carotins vielfach übertrifft, deren chemisches Verhalten aber in sehr wesentlichen Zügen an den Mohrrübenfarbstoff erinnert. Ende 1931 faßten KARRER, MORF und SCHÖPP (119) ihre Resultate folgend zusammen:

„Durch diese Untersuchungen glauben wir den Nachweis erbracht zu haben, daß in den Fischtranen ein Polyen vorkommt, welches das gleiche Kohlenstoffringsystem und eine ähnlich gebaute aliphatische Seitenkette wie Carotin enthält; dieses Polyen ist der oder einer der Träger der starken Blaufärbung, welche beim Zusammenbringen solcher Fischtrane mit Antimonchlorid auftritt. Da nach den Untersuchungen von TH. MOORE und H. v. EULER die die LOVIBOND-Reaktion zeigende Verbindung in der Leber erst nach Fütterung der Tiere mit Carotin erscheint und die in der Leber gefundene Substanz eine carotinähnliche Struktur besitzt, ist es naheliegend, ihre Entstehung in der Leber auf einen Abbau des Carotins zurückzuführen."

OLCOTT und MCCANN (308) gelang es mit Hilfe von Leberextrakten, auch in vitro, Vitamin A aus Carotin zu erzeugen. Sie führen die Umwandlung auf die Wirkung einer „Carotinase" zurück.

Die Vitamin-A-Wirkung bleibt bei *anderen Carotinoiden* aus, oder sie äußert sich in weitaus schwächerem Maße. Auffallend ist die relativ geringe Wirksamkeit von Xanthophyll, während Dijodcarotin und Dihydrocarotin stärkere Wirkungen zeigen (Näheres vgl. bei: EULER, EULER und KARRER [34, 35]; KARRER, EULER und RYDBOM [97]; EULER, KARRER und RYDBOM [48, 49]; dieselben mit HELLSTRÖM [46]). KAWAKAMI (301, 302) findet hydriertes Carotin und Xanthophyll wirkungslos.

Da die ausführliche Behandlung dieses interessanten Gebietes hier nicht möglich ist, sei auf folgende Literaturstellen verwiesen (die bis 1922 reichenden Beobachtungen sind bei PALMER [196] zusammengestellt): AHMAD (1); BEZSSONOFF (7); COLLISON, HUME, SMEDLEY-MACLEAN und HENDERSON-SMITH (13); DRUMMOND, AHMAD und MORTON (22); DULIERE, MORTON und DRUMMOND (24); EULER (und Mitarbeiter) (30—53, 301, 302); HUME und SMITH (84); JAVILLIER und EMERIQUE (87); KARRER (und Mitarbeiter) (91—129, 297, 298); KAWAKAMI und KIMM (130); KUHN und BROCKMANN (133); MOORE (183, 184); MORGAN und SMITH (185); OLCOVICH und MATILL (194); WOLFF, OVERHOFF und VAN ECKELEN (266); ORLOV (195); ROSENHEIM und STARLING (215); RYDBOM (218); VAN STOLK,

Guilbert, Penau und Simonnet (232); Vermast (247); Willimott und Moore (254); Euler und Klussmann (314, 315). — Kurze Zusammenfassungen: B. und H. v. Euler (31); Karrer (92); Javillier (86); Gulland (67); Lachat (163); Euler (313).

Beziehungen zwischen Ergosterin und Carotin: Euler und Jansson (43).

Vgl. auch den Abschnitt „Vitamine“ in Bd. IV dieses Handbuches.

B. Vorkommen, Zustand, Nachweis, Bestimmung und Trennung von Carotinoiden.

Sämtliche Organe höherer Pflanzen kommen für das Auftreten von carotinoiden Farbstoffen in Betracht, die in der Natur verbreitet sind, von den höchsten Phanerogamen bis zu den Algen, Pilzen und Bakterien[1]. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Polyenpigmenten höherer und niederer Pflanzen besteht nicht.

Ein allgemeines Kennzeichen der Carotinoide ist ihre *Wasserunlöslichkeit*, sie kommen daher, im Gegensatz zu Anthocyan- und Flavonglucosiden, nicht im Zellsaft gelöst vor. Nur in seltenen Ausnahmefällen ist man auf Polyene gestoßen, die mit *Zucker* gepaart und als Glucoside in Wasser löslich sind. Das einzige, genauer studierte Beispiel dafür ist das Safranpigment (*Crocus sativa*), das von Karrer und Salomon (121, 122, 123) aufgeklärt wurde und als Hauptbestandteil einen Zucker-ester des Crocetins, das sog. *Crocin* enthält (s. dort). Der Zucker ist Gentiobiose (Karrer und Miki [113]) und wird schon bei milden alkalischen Eingriffen überraschend leicht abgespalten. Es ist interessant, daß die Pflanze hier Mittel gefunden hat, um ein Carotinoid wasserlöslich zu machen (vgl. auch Schmid und Kotter [332]).

In der Regel findet man die Carotinoide als Bestandteile von besonderen Gebilden, von den im Plasma eingebetteten *Chromatophoren*, und zwar sowohl in grünen Chloroplasten, durch deren Chlorophyllgehalt die Farbe des Polyens verdeckt wird, als auch in chlorophyllfreien Chromoplasten von gelber bis roter oder braunroter Nuance. Meist ist das Carotinoid in Lipoiden (kolloidal) gelöst, bzw. mit halbfesten oder flüssigen Fettstoffen innig vermengt, oft auch mit verschiedenen Fettsäuren verestert als Farbwachs zugegen (S. 1248) und kann in allen diesen Fällen durch alkalische Hydrolyse freigelegt und in Form von schönen Krystallen gewonnen werden.

Seltener enthält bereits das Chromatophor krystallisiertes Carotinoid, wofür das bekannteste Beispiel die Mohrrübe ist (*Daucus carota*). In Blüten dürfte der krystallinische Zustand häufiger sein; so ist der rote Saum der Nebenkrone des *Narcissus poeticus* mit orangeroten Carotinkrystallen dicht besät (Molisch [179]). Es sei in diesem Zusammenhang u. a. auch auf die Angaben von Noack (190), sowie von Guilliermond (66) hingewiesen. Zahlreiche morphologische Beobachtungen und Abbildungen bringt schon die ausführliche Arbeit von Courchet (16).

Vorkommen von Carotinoiden. Für eine Diskussion über den Zusammenhang zwischen der systematischen Stellung der Pflanze und der Art und Größenordnung ihres Carotinoidgehaltes ist die Zeit noch nicht gekommen.

Als präparativ identifiziert kann ein Polyenpigment nur gelten, wenn es in reinem, krystallinischem Zustand abgeschieden und analysiert ist, dies wurde aber bis jetzt in verhältnismäßig wenigen Fällen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Arbeitsrichtung ist in *Tabelle 2* enthalten. Man sieht bereits aus dem dort zusammengestellten Material, daß die Anzahl der Carotinoide nicht besonders groß sein wird, und daß im Pflanzenreich allgemein die Neigung besteht, immer wieder dieselben Typen hervorzubringen. Bezeichnend ist das universelle Vorkommen von Carotin und Xanthophyll (neben Chlorophyll) in grünen Pflanzenteilen.

[1] Vgl. z. B. bei Petter (316, 317), Reader (207).

Tabelle 2. Rein dargestellte und identifizierte Carotinoide.

Farbstoff	Isoliert aus	Literatur (unvollständig)
Carotin $C_{40}H_{56}$ (oft ein Gemisch von α- und β-Carotin, vgl. S. 1284)	*Daucus carota* (Mohrrübe)	WILLSTÄTTER und ESCHER (257)
	Urtica urens, Heracleum usw. (grüne Blätter, neben Xanthophyll und Chlorophyll)	WILLSTÄTTER und MIEG (260) WILLSTÄTTER und STOLL (262)
	Capsicum annuum (reife Paprikaschoten, neben viel Capsanthin und etwas Zeaxanthin)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (268, 272)
	Capsicum frutescens japonicum (neben Capsanthin)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (272)
	Cucumis citrullus (Wassermelone, Fruchtfleisch, neben viel Lycopin)	ZECHMEISTER und TUZSON (284)
	Sorbus aucuparia (Vogelbeere)	KUHN und LEDERER (139)
	Convallaria majalis (Maiglöckchen, Frucht, neben Lycopin und Xanthophyll)	WINTERSTEIN und EHRENBERG (311)
	Cucurbita maxima (bezeichnet als „*Cucurbiten*"; Fruchtfleisch, neben Cucurbitaxanthin)	SUGINOME und UENO (233)
	Calendula officinalis (Ringelblume, Blüte, neben wenig Lycopin)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (278)
Lycopin $C_{40}H_{56}$	*Lycopersicum esculentum* (reife Tomate, neben etwas Carotin)	WILLSTÄTTER und ESCHER (257)
	Rosa canina (Hagebutten)	ESCHER (29); KARRER und WIDMER (129)
	Tamus communis (Schmerwurzbeere)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (274)
	Solanum dulcamara (bittersüßer Nachtschatten, Beere)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (275)
	Cucumis citrullus (Fleisch der Wassermelone, neben Carotin)	ZECHMEISTER und TUZSON (284)
	Convallaria majalis (Maiglöckchen, Früchte, neben Carotin und Xantophyll)	WINTERSTEIN und EHRENBERG (311)
	Bryonia dioica (Zaunrübe, Frucht)	WINTERSTEIN und EHRENBERG (311)
	Diospyros Kaki (Kakifrüchte, neben Zeaxanthin)	KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS (298)
	Calendula officinalis (Blüten, neben Carotin)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (278)
	Dimorphoteca aurantiaca (Blüten)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ (Gesamt-Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$. In vielen Fällen ist der überwiegende Hauptbestandteil Lutein; s. unten)	*Urtica urens, Heracleum* usw. (grüne Blätter, neben Carotin und Chlorophyll)	WILLSTÄTTER und MIEG (260) WILLSTÄTTER und STOLL (262)
	Taraxacum officinale (Blüten des Löwenzahns; wohl als Ester, neben Taraxanthin)	KARRER und SALOMON (124) KUHN und LEDERER (140)
	Caltha palustris (Dotterblume, Blüten, verestert)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
	Trollius europaeus (Trollblume, Blüten, verestert)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
	Ranunculus arvensis (Ackerhahnenfuß, Blüten, verestert)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
	Tragopogon pratensis (Blüten, verestert, neben Violaxanthin)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
	Cucurbita maxima (bezeichnet als „*Cucurbitaxanthin*"; Fruchtfleisch, neben Cucurbiten)	SUGINOME und UENO (233)

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Farbstoff	Isoliert aus	Literatur (unvollständig)
Lutein $C_{40}H_{56}O_2$	Grüne Laubblätter von: *Aesculus hippocastanum* (Roßkastanie), *Urtica dioica* (Brennessel), *Trifolium pratense* (Wiesenklee), *Zea mays* (Gelber Mais), *Medicago sativa* (Luzerne), *Spinacia glabra* (Spinat); Gras	KUHN und WINTERSTEIN (153) KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158)
	Gelbe Blütenblätter von: *Tagetes grandiflora*, *T. erecta*, *T. patula*, *T. nana*, *Helenium autumnale*, *Rudbecchia Neumannii*, *Helianthus annuus*	(Für Helianthus vgl. auch bei ZECHMEISTER und TUZSON [285])
	Beeren von: *Convallaria majalis* (Maiglöckchen, neben Carotin und Lycopin)	WINTERSTEIN und EHRENBERG (311)
	Oft verestert	
Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$	*Zea mays* (Gelber Mais)	KARRER, SALOMON und WEHRLI (125)
	Physalis Alkekengi und *Ph. Franchetti* (Judenkirsche, Beere und Kelch; verestert, als Physalien)	KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (157)
	Hippophaës rhamnoides (Sanddornbeere, verestert)	KARRER und WEHRLI (127)
	Lycium halimifolium (Bocksdornbeere; verestert, als Physalien)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (277)
	Capsicum annuum (Paprikafruchthaut; verestert, neben viel Capsanthinester und Carotin)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (272)
	Evonymus europaeus (Spindelbaum, in den Arillen, unverestert)	ZECHMEISTER und SZILÁRD (280) ZECHMEISTER und TUZSON (286)
	Diospyros Kaki (Kakifrüchte, verestert, neben Lycopin)	KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS (298)
	Senecio Doronicum (Gemswurz-Kreuzkraut, Blüten)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$	*Viola tricolor* (Blüten des gelben Stiefmütterchens)	KUHN und WINTERSTEIN (154)
	Tragopogon pratensis (Blüten, verestert, neben Xantophyll)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
	Laburnum (Goldregen, Blüten, verestert)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
	Sinapis officinalis (Ackersenf, Blüten, verestert)	KARRER und NOTTHAFFT (323)
	Grüne Blätter der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*)	KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158)
Taraxanthin $C_{40}H_{56}O_4$	*Taraxacum officinale* (Blüten des Löwenzahns; neben Xanthophyll, verestert)	KUHN und LEDERER (140)
	Tussilago farfara (Blüten des Huflattichs, verestert)	KARRER und MORF (322)
Fucoxanthin	Braunalgen, z. B. *Fucus vesiculosus*	WILLSTÄTTER und PAGE (261), KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI PIEPER und MORF (105)

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Farbstoff	Isoliert aus	Literatur (unvollständig)
Physalien $C_{72}H_{116}O_4$ (Dipalmitinsäureester des Zeaxanthins)	*Physalis Alkekengi* und *Ph. Franchetti* (Judenkirsche, Beere und Kelch) *Lycium halimifolium* (Bocksdornbeere) *Lycium barbaratum* (Beere) *Solanum Hendersonii, Hypophaea rhamnoides* (Sanddornbeere), *Asparagus officinalis* (Spargelbeere)	KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (156, 157); KUHN und WIEGAND (148) ZECHMEISTER und CHOLNOKY (277) WINTERSTEIN und EHRENBERG (311) WINTERSTEIN und EHRENBERG (311)
Helenien $C_{72}H_{116}O_4$ (Dipalmitinsäureester des Luteins)	Blüten von: *Arnica montana, Cheiranthus Sennoneri, Doronicum Pardalianches, Helenium autumnale, H. grandicephalum, Heliopsis scabrae major, H. sc. cinniaeflorae, Narcissus pseudonarcissus, Silphium perfoliatum, Tagetes aurea, T. patula, T. nana, Tropaeolum majus* (neben anderen Lutein-estern)	KUHN und WINTERSTEIN (153) KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158)
Capsanthin $C_{35}H_{50}O_3$	*Capsicum annuum* (Fruchthaut der Schote, neben Carotin und etwas Zeaxanthin; als Farbwachs) *Capsicum frutescens japonicum* (neben Carotin; als Farbwachs)	ZECHMEISTER und CHOLNOKY (267, 271) ZECHMEISTER und CHOLNOKY (272)
Bixin $C_{25}H_{30}O_4$	*Bixa orellana* (Samen)	Ausgedehnte ältere Literatur; VAN HASSELT (71); KUHN u. EHMANN (136); FORBÁT (60).
Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$ (auch „α-Crocetin" genannt)	*Crocus sativa* (Narben, „Safran"), größtenteils als Glucosid: „Crocin" *Crocus luteus* (Blütenblätter) *Crocus neapolitanus* (violetter Crocus; Narben) *Gardenia grandiflora* (Chinesische Gelbschote, Frucht) *Cedrela toona* (Indischer Mahagonibaum) *Nyctanthes arbor tristis* (Blüten) *Flores verbasci* (Königskerzenblüten, als Glucosid)	KARRER und SALOMON (121, 122, 123) KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND (160) KUHN und WINTERSTEIN (151) KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND (160) PERKIN (201); KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND (160) HILL und SIKKAR (83) SCHMID und KOTTER (332)
Azafrin $C_{28}H_{40}O_4$	*Escobedia scabrifolia, E. linearis* (Wurzel, Stengel)	LIEBERMANN (164) (auch mit SCHILLER [165] und MÜHLE [166]); KUHN, WINTERSTEIN und ROTH (159)

1. *Im grünen Blatt* sind Carotin und Xanthophyll (bzw. Lutein) so allgemein verbreitet, daß ein Hinweis auf die Werke von WILLSTÄTTER und STOLL (262, 263) genügt. Für herbstliche Blätter hat PALMER (196) eine Zusammenstellung gegeben (vgl. auch bei KUHN und BROCKMANN [135]).

2. *Gelbe Blüten* enthalten wohl häufiger Carotinoid als Flavon, die quantitativen Verhältnisse sind aber noch wenig studiert. Literaturzitate sind besonders in der Mono-

graphie von PALMER ([196], S. 72—75) enthalten (s. u. a. bei VAN WISSELINGH [265] und G. KLEIN [1]). Vgl. Tabelle 2, S. 1252 sowie KARRER und NOTTHAFFT (323).

Die Mengen der Blütencarotinoide sind sehr schwankend. — Als Beispiel eines farbstoffreichen *Kelch*blattes sei *Physalis Alkekengi* erwähnt: 1 kg trockene Kelchblätter (= 4 kg frische) enthalten 10—15 g Physalien.

3. Früchte. Um die Größenordnung des Carotinoidgehaltes von reifen *Beeren* zu illustrieren, sei angeführt: a) *Solanum dulcamara*: Eine Beere enthält z. B. 0,1—0,2 mg Lycopin, 1 kg frische Frucht etwa $^1/_2$ g. b) *Tamus communis*: In einer Beere sind 0,2 mg Lycopin enthalten, in 1 kg 0,3—0,4 g (frisch). c) *Lycium halimifolium*: Der Physaliengehalt einer Beere beträgt $^1/_2$ mg, 1 kg enthält z. B. 1,3 g (frisch).

4. Samen. Beispiel für die Größenordnung des Farbstoffgehaltes: 1 kg Samen des *Evonymus europaeus* liefert 150 g Arillen, in denen colorimetrisch 0,3—0,4 g Zeaxanthin ermittelt wurde.

Mikrochemischer Nachweis im Gewebe. Die meisten älteren Literaturangaben über Carotinoide sind qualitativer Art; sie beschränken sich auf die mikroskopische Beobachtung der Krystallform und auf die altbekannte, noch zu besprechende blaue Farbreaktion mit Schwefelsäure, aus deren Eintritt auf die Anwesenheit von „Carotin" gefolgert wird.

Daß ein solcher Schluß nicht immer einwandfrei ist, geht am besten aus folgendem Urteil von MOLISCH ([177], S. 255) hervor: „Der Mikrochemiker wird gewöhnlich nicht imstande sein, unterm Mikroskop im Gewebe Carotin, Xanthophyll, Lycopin und verwandte gelbe oder rote Farbstoffe voneinander zu unterscheiden, sondern er wird in den meisten Fällen nur sagen können, daß ein carotinartiger Körper, also irgendein Carotin vorhanden ist. Wenn daher hier das Wort Carotin gebraucht wird, so ist es, falls nichts Besonderes bemerkt wird, immer im Sinne eines Gruppenbegriffes genommen, in demselben Sinne, wie man von Zucker oder Eiweiß spricht." Diese Warnung ist um so mehr berechtigt, als die Carotinoide zu denjenigen Naturstoffen gehören, deren Krystallhabitus je nach Reinheitsgrad, Begleitstoff, Lösungsmittel und Geschwindigkeit der Abscheidung ungewöhnlich großen Schwankungen unterworfen ist.

Carotinoide können entweder direkt mit Farbenreaktionen nachgewiesen werden oder indirekt, indem man zunächst die Begleitsubstanzen auf chemischem Wege entfernt und dadurch das Pigment zum Krystallisieren bringt. Das letztere Verfahren ist vorzuziehen, da es die Beobachtung der Krystallform zuläßt und unter Umständen eine erste Orientierung über das Vorliegen von mehreren Carotinoiden geben kann. Die direkte Methode, die sich meist auf den Farbumschlag von amorphen Gebilden, z. B. von rotgelben Kügelchen beschränkt, soll zur Anwendung kommen, wenn die Lokalisation des Pigments ermittelt wird. Bei jedem indirekten Nachweis, also bei jedem chemischen Angriff auf die Plastiden, muß mit der Auswanderung der anschießenden Krystalle gerechnet werden, die sich an Stellen ansammeln können, wo ursprünglich kein oder nur wenig Farbstoff vorhanden war (VAN WISSELINGH [265]).

Die *Kalimethode von Molisch* (177, [S. 253]) ist das beste, allgemein anwendbare Verfahren, das auch auf makrochemische Untersuchungen befruchtend gewirkt hat. Es beruht auf dem Umstand, daß Carotinoide gegen *alkoholische Lauge* widerstandsfähig sind, während die Lipoide mehr oder weniger rasch verseift werden. Sobald sie entfernt worden, setzt die Krystallbildung des Polyens ein.

War verestertes Carotinoid anwesend, was sehr häufig der Fall ist, so wird es gleichfalls verseift und man erblickt die Krystalle der alkoholischen Komponente, nicht die des nativen Farbstoffs. Es kann auch der Fall eintreten, daß je nach den Bedingungen ein Gemenge von Ester und freiem Carotinoid auskrystallisiert. Andererseits kann ein und dasselbe Polyen mit einer ganzen Reihe von Fettsäuren verestert sein (*Capsicum annuum*, S. 1248), so daß eigentlich mehrere chemische Individuen zugegen sind, und zur Farbe des Gewebes beitragen. Durch Hydrolyse werden aber die Unterschiede zwischen den Kompo-

[1] Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. Abt. I **129**, H. 7 u. 8, 1—55 bzw. 341—395 (Studien über das Antochlor) (1920).

nenten des Farbwachses verwischt und das Auskrystallisieren eines einzigen Farbstoffes veranlaßt. Auf Grund dieser Erwägungen dürfte es verständlich sein, warum die mikrochemische und die makrochemisch-präparative Aufarbeitung desselben Ausgangsmaterials so oft widersprechende Ergebnisse geliefert haben.

Ausführung (MOLISCH [177]). Die Pflanzenteile werden mehrere Tage lang bei Lichtabschluß im Reagens von MOLISCH gelassen (20 Gewichtsprozente an Kaliumhydroxyd, in 40volum-prozentigem Äthylalkohol gelöst). Zweckmäßig verwendet man Gläser mit eingeschliffenem Stopfen. Handelt es sich um chlorophyllhaltiges Material, z. B. um *Blätter*, so werden dieselben bei der Behandlung gelb, indem das Grün als Alkalichlorophyllid in Lösung geht. Nachdem die Lauge durch mehrstündiges Verweilen in destilliertem Wasser ausgewaschen wurde, fertigt man mit Hilfe von Glycerin Dauerpräparate an. Fast jede, früher chlorophyllhaltige Zelle enthält rotbraun gefärbte Krystalle; das Assimilationsparenchym ist dicht besät, Epidermis und Gefäßbündel sind frei. Häufiger vorkommende Formen: Nadeln (einzeln oder in Büscheln), Tafeln (auch mit zackigen Rändern), säbel- und hobelspanartige Gebilde, Schuppen usw. (Beispiel: Abb. 49).

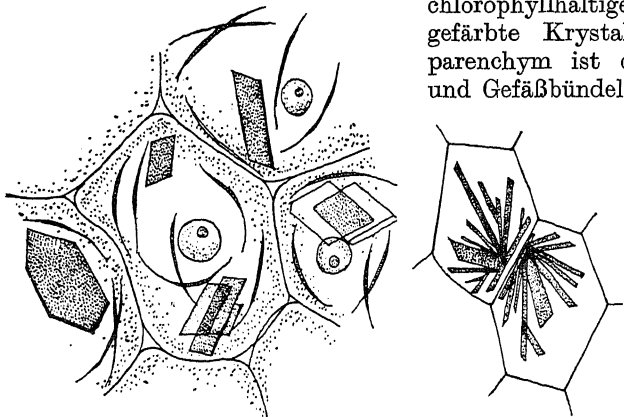



Abb. 49. Carotin-Krystalle.

Die erforderliche Dauer des Versuches kann sehr verschieden sein, worauf namentlich VAN WISSELINGH (265) hingewiesen hat. Es kommt vor, daß die Krystallisation erst nach Wochen oder Monaten einsetzt, oder daß selbst dann nur amorphe, orangerote Kügelchen vorliegen. Offenbar hängt dies mit der verschiedenen Verseifbarkeit der einzelnen Lipoidarten zusammen. Durch Erwärmen auf 70—80° läßt sich die Versuchsdauer in solchen Fällen sehr abkürzen (VAN WISSELINGH [265]).

Zur Durchführung von Farbenreaktionen (s. unten) entzieht man den alkalisch vorbehandelten Gewebsstücken, wenn nötig, Wasser mit Filtrierpapier oder im Exsiccator. Konzentrierte Schwefelsäure verursacht selbst bei Anwesenheit von etwas Wasser eine prachtvoll blaue bis indigoblaue Färbung, die auf Zusatz von viel Wasser verschwindet.

Sonstige Methoden zur Freilegung. Der alkalischen Hydrolyse scheint keine andere Arbeitsweise ebenbürtig zu sein. Am besten bewährt sich noch die *Resorcinmethode* von TSWETT (242), die darin besteht, daß die Pflanzenteile auf dem Objektträger mit 50 proz. wäßriger Resorcinlösung behandelt werden, die Lipoide und plasmatische Stoffe löst und das Krystallisieren des Carotinoids veranlaßt. Die Erfahrungen VAN WISSELINGHS (265) sind zufriedenstellend; die an der Luft leicht eintretende Bräunung von Resorcin dürfte bei Dauerversuchen stören. — Nicht bewährt hat sich die sog. „Säuremethode" (Einlegen in verdünnte Salz-, Wein-, Oxal- oder Flußsäure), da die Fetthydrolyse bei höheren Wasserstoffionen-konzentrationen sehr träge einsetzt und manches Carotinoid säureempfindlich ist. Nach VAN WISSELINGH (265) kann das mikroskopische Bild auch durch braune, krystallisierte Chlorophyll-abbauprodukte gestört werden.

Farbenreaktionen. *Reaktion mit Schwefelsäure.* Die zuerst von MARQUART (1835) an gelben Blüten beobachtete Erscheinung, daß konzentrierte Schwefelsäure schön dunkelblaue bis blauviolette, zuweilen grünlichblaue Färbungen erzeugt, wird makro- und mikrochemisch oft verwertet. Zwar ist die Reaktion insofern unspezifisch, als sie sich über das Gebiet der Carotinoide hinausstreckt; immerhin ist sie ein wertvolles Hilfsmittel, namentlich zur raschen Feststellung der Klassenzugehörigkeit eines Pigments, z. B. bei der Unterscheidung von

Anthocyan und Carotinoid. Besonders einfach gestaltet sich die Probe mit chlorophyllfreien Pflanzenteilen: man verreibt dieselben mit viel Quarzsand und 5 bis 10 cm³ Äther (evtl. Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) im Porzellanmörser, dekantiert einige Kubikzentimeter des Extraktes in ein Reagensglas und unterschichtet sehr vorsichtig mit 0,5—1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure.

Ein vollkommener Wasserausschluß ist im allgemeinen nicht notwendig, da die blaue Farbe bei den meisten Objekten schon mit 85proz. oder mit noch schwächerer Säure auftritt. Wird mit viel Wasser versetzt, so verschwindet das Blau sofort und macht einer unscheinbaren, z. B. schmutziggrünen Nuance Platz.

Die chemische Bedeutung dieser altbekannten Probe ist erst jüngst von KUHN und WINTERSTEIN (149) erkannt worden. Sie zeigten, daß die Reaktion auf dem hohen Grad der Ungesättigtheit beruht und auch bei synthetischen Polyenen mit mindestens sechs konjugierten Doppelbindungen positiv ausfällt. Damit ist auch für die natürlichen Pigmente die reagierende Gruppe erkannt und eine Grundlage für weitere Untersuchungen gegeben (Tabelle 3).

Tabelle 3. Verhalten von synthetischen Polyenen gegen Schwefelsäure. (Nach KUHN und WINTERSTEIN [149].)

Polyen	Formel	Farbe mit konzentrierter Schwefelsäure
Diphenyl-äthylen	$C_6H_5 \cdot (CH:CH) \cdot C_6H_5$	farblos
„ -butadien	$C_6H_5 \cdot (CH:CH)_2 \cdot C_6H_5$	farblos
„ -hexatrien	$C_6H_5 \cdot (CH:CH)_3 \cdot C_6H_5$	gelborange
„ -octatetraen	$C_6H_5 \cdot (CH:CH)_4 \cdot C_6H_5$	rot
„ -decapentaen	$C_6H_5 \cdot (CH:CH)_5 \cdot C_6H_5$	violettrot
„ -dodecahexaen	$C_6H_5 \cdot (CH:CH)_6 \cdot C_6H_5$	*blau*
„ -tetradecaheptaen	$C_6H_5 \cdot (CH:CH)_7 \cdot C_6H_5$	*blaugrün*
„ -hexadecaoctaen	$C_6H_5 \cdot (CH:CH)_8 \cdot C_6H_5$	*blaugrün*

Einige dieser Verbindungen können nach erfolgter Behandlung mit Schwefelsäure spektroskopisch unterschieden werden.

Sonstige allgemeinere Farbreaktionen (vgl. u. a. bei MOLISCH [177] und VAN WISSELINGH [265]).

Rauchende *Salpetersäure*: vorübergehende Blaufärbung.

Konzentrierte *Salzsäure* mit etwas Phenol oder Thymol: Dunkelblaufärbung. Die Säure allein ruft nur bei einigen sauerstoffreichen Carotinoiden die Reaktion hervor: in Äther gelöstes Violaxanthin, Fucoxanthin und Capsanthin liefern mit 25proz. oder stärkerer Salzsäure ein positives Resultat.

Antimontrichlorid (evtl. in HCl) gibt allgemein eine Dunkelblaufärbung. Bei mikrochemischen Versuchen zeigt sich der Vorteil, daß das Gewebe weniger zerstört wird als mit Schwefelsäure. Unter Anwendung von absolutem Äther als Lösungsmittel bestimmten EULER, KARRER und RYDBOM (48) die relativen Farbstärken der Blaufärbungen und fanden (in LOVIBOND-Einheiten): Crocetin 350, Bixin 160, Zeaxanthin 80, Fucoxanthin 77, Lutein 66, Xanthophyll 50—65, Lycopin 62 und Capsanthin 25. — In der Vitaminchemie ist diese Probe als CARR-PRICEsche Reaktion bekannt und wird meist in wasserfreiem Chloroform ausgeführt. An Carotinoiden wurde sie sehr eingehend von EULER und KARRER (292), teils mit KLUSSMANN und MORF (293) studiert.

Weniger allgemein werden folgende Reagenzien angewandt: Bromdampf (dunkelblaue bis grüne, vorübergehende Färbungen), Ameisensäure, Di- und Trichloressigsäure, Chlorzink, Acetanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure usw. Bei Reagensglasversuchen mit festen Präparaten löst man die Substanz in Äther oder Chloroform, fügt das Reagens vorsichtig zu und beobachtet die Vorgänge in beiden Schichten.

Ausführlichere Angaben über Farbenreaktionen bringt der Spezielle Teil z. B. S. 1283.

Spektroskopie. Spektroskopische Beobachtungen spielen bei der Erforschung von Pflanzenfarbstoffen seit langem eine Rolle, so daß einige allgemeinere Bemerkungen am Platze sind. Die Absorptionsspektren der Carotinoide sind typisch und von jenen der meisten anderen Farbstoffklassen leicht zu unterscheiden. So weisen Carotin und Xanthophyll in alkoholischer Lösung von

geeigneter Stärke zwei Bänder in Blau und Indigoblau auf, deren Abstand mit der Breite des zweiten Bandes vergleichbar ist. Außerdem sieht man den Beginn der Endabsorption (Abb. 53, S. 1344).

Bei der Wertung der einschlägigen älteren Literatur möge die folgende Kritik Berücksichtigung finden. Leider fehlen oft Angaben über Schichtdicke, Konzentration, Lösungs-

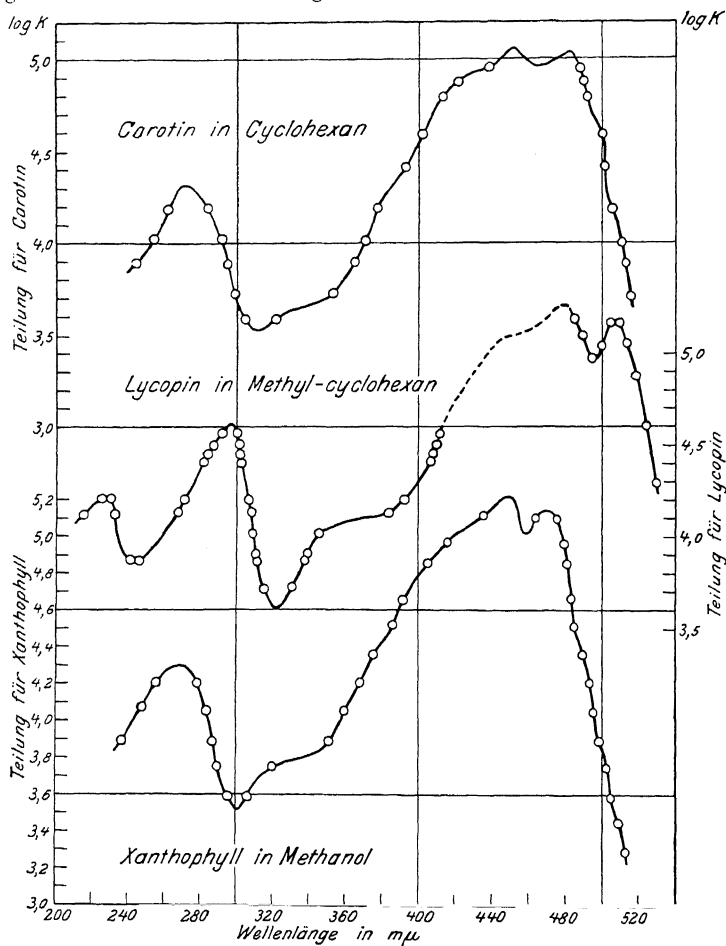



Abb. 50. *Absorptionskurven von Carotin, Lycopin und Xanthophyll.* Nach Pummerer, Rebmann und Reindel (205) (gemessen von G. Scheibe). Abszisse: Wellenlängen; Ordinate: dekadische Logarithmen der Extinktionskoeffizienten k, aus $J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}$, wobei c die Konzentration in Molen pro Liter, d die Schichtdicke in cm bedeutet. (Aus: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62.)

mittel, obzwar sich das Spektrum bei der Änderung dieser Faktoren stark verschiebt. Bereits dem unbewaffneten Auge erscheint eine verdünnte Carotinlösung in Äther gelb, in Schwefelkohlenstoff rötlicher, während Capsanthin in Äther bräunlichgelb, in CS_2 blaustichig rosa ist. Bei der Spektroskopie von Rohextrakten wäre auch zu berücksichtigen, daß gleichzeitig mehrere Farbstoffe vorliegen können und daß das Bild irreführen kann. In vielen Fällen wird man zweckmäßig zunächst eine Trennungsoperation durchführen (vgl. unten) und erst dann die spektroskopische Messung. — Die Absorptionsbänder besitzen meist etwas verschwommene Ränder, die subjektiven Ablesungsfehler sind daher erheblich.

Eine quantitative Aufnahme der *Absorptionskurven* für *Carotin*, *Xanthophyll* und *Lycopin* wurde von Pummerer, Rebmann und Reindel (205) mitgeteilt. Abb. 50 zeigt, daß die drei Farbstoffe das gleiche Konstitutionsmerkmal (eine große Anzahl von konjugierten Doppelbindungen) besitzen müssen.

Die Hauptbänder sind von solcher Höhe, daß sich die genannten Carotinoide mit sehr kräftigen Farbstoffen (Eosin) vergleichen lassen. Die Kurven zeigen, wie ähnlich die drei Carotinoide absorbieren. Das Hauptband des Xanthophylls (2 Maxima mit $\log k = 5{,}2$ bzw. 5,1) zeigt etwas stärkere Extinktion als das des Carotins (5,0), das Nebenband ($\log k = 4{,}3$) ist fast identisch. Der allgemeine Aufbau der Kurve ist sogar in kleinen Unstetigkeiten vollkommen analog, nur beim Xanthophyll um ca. 5 $\mu\mu$ nach Ultraviolett verschoben, was für die Betrachtung der Lösungsfarbe hier stark ins Gewicht fällt. Lycopin absorbiert grundsätzlich ganz ähnlich, doch ist die Extinktion bei Haupt- und Nebenband etwas stärker als bei Carotin und nach längeren Wellen verschoben. Auch wurde hier weiter ins Ultraviolett gemessen und noch ein drittes Band beobachtet (PUMMERER, REBMANN und REINDEL [205]).

Ähnlich verläuft die Absorptionskurve des Crocetin-dimethylesters (KARRER und SALOMON [122]).

Zur Kennzeichnung der einzelnen Carotinoide hat sich neuestens das einfache Verfahren bewährt, nur die *optischen Schwerpunkte* der Bänder anzugeben, die man unter Verwendung eines Blaufilters (Kupferoxyd-Ammoniak), z. B. in 1-mm-Cuvetten am Gittermeßspektroskop nach LÖWE-SCHUMM bestimmen kann (KUHN und WINTERSTEIN [154], KUHN und BROCKMANN [135]). Die Absorptionsmaxima in Chloroform wurden von EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF (293) ermittelt.

Für die Aufdeckung ganz feiner Unterschiede in den Spektren ist nach KUHN und SMAKULA (145) die *quantitative lichtelektrische Photometrie* geeignet. Die Apparatur besteht aus einem Doppelmonochromator mit Flintglasprismen. Als Lichtquelle dient eine Nernstlampe; der lichtelektrische Strom wird über eine Kaliumzelle mit einem Einfadenelektrometer gemessen, und zwar von 5 zu 5 $\mu\mu$, indem man abwechselnd Lösung und Lösungsmittel in den Strahlengang einschaltet und gleich lang, z. B. 5 Sekunden belichtet. Die Ausschläge des linear geeichten Elektrometers sind den, durch die Lösung bzw. durch das Lösungsmittel hindurchgegangenen Lichtmengen J bzw. J_0 direkt proportional. Bedeutet c die Konzentration (Mol/Liter) und d die Dicke der Cuvette (Zentimeter), so ist die Absorptionskonstante:

$$x = \frac{2{,}30}{c \cdot d} \log_{10} \frac{J_0}{J}.$$

Spektrophotometrische Bestimmung der Blattfarbstoffe: WEIGERT (251). Sensibilisierungsspektren: EDER (25).

Colorimetrie. Dieser einfachen und raschen Methode stehen mehrere Anwendungsmöglichkeiten offen. Man kann das Colorimeter bei präparativen Arbeiten laufend zu Rate ziehen und durch den Vergleich der Fraktionen den Weg zur Anreicherung des Farbstoffes aufsuchen. Handelt es sich um die Gehaltsbestimmung einer Droge an einem bekannten Polyen, so führen Extraktion und Colorimetrie zum Ziel. Voraussetzung ist natürlich die richtige Wahl der *Vergleichslösung*. Soll z. B. Carotin bestimmt werden, so müßte man die Standardflüssigkeit aus reinem, krystallisierten Farbstoff bereiten, der aber meist nicht verfügbar sein wird und zudem an der Luft verdirbt. WILLSTÄTTER und STOLL (262) haben daher die Lösung von 2,0 g Kaliumbichromat in 1 l destilliertem Wasser als Vergleichsflüssigkeit eingeführt (betr. Haltbarkeit vgl. bei JÖRGENSEN [90]). Es gelten die folgenden Gleichwertigkeiten für Carotin, Xanthophyll und Kaliumbichromat:

{ Carotin (0,0268 g in 1 l Petroläther) . . .	100	50	25 mm	Schichtdicke
{ Bichromat (0,2 proz.)	101	41	19 „	„
{ Xanthophyll (0,0284 g in 1 l Äther) . . .	100	50	25	
{ Bichromat (0,2 proz.)	72	27	14	

EULER, DEMOLE, KARRER und WALKER (36) fanden abweichende Zahlen, was zumindest teilweise auf die Uneinheitlichkeit von Carotin- und Xanthophyll-Präparaten (s. dort) zurückzuführen sein wird:

Carotin	14,9	26,5	36,2	44,5	52,2	61,5	68,8	75,8 mm
Bichromat	10	20	30	40	50	60	70	80 „
Xanthophyll .	14,4	23,3	30,1	39,0	48,9	57,8	66,0	74,0 „
Bichromat .	10	20	30	40	50	60	70	80 „

PALMER (196) gibt das Verhältnis der Farbstärken graphisch wieder. SPRAGUE (230) ersetzt das Bichromat durch künstliche organische Farbstoffe. Sehr kleine Carotinoidmengen bestimmt man nach EULER, HELLSTRÖM und RYDBOM (42) mit Hilfe eines HÜFNER-Prismas, unter Anwendung von LOVIBONDschen Farbenfiltern. Bei farbschwachen Lösungen wird nicht die Eigenfarbe gemessen, sondern die (vorübergehende) Blaufärbung, die von Antimontrichlorid in Chloroform erzeugt wird.

Sehr empfehlenswert ist die *neue Methode der Mikrocolorimetrie von* KUHN und BROCKMANN (135). Es genügen bei Anwendung eines Mikrocolorimeters HELLIGE (Freiburg i. Br.), dessen Gefäße 1 cm³ fassen, Farbstoffmengen von 0,001—0,01 mg, wie sie etwa in einem einzelnen Blütenblatte vorkommen. Die Gefäße werden, um Verdunstung hintanzuhalten, mit tadellosen Korkdeckeln verschlossen, die in der Mitte eine Öffnung zur Durchführung der Glaszylinder besitzen. Die Ablesungen erfolgen bei Tageslicht oder im Licht einer Tageslichtlampe. Die Genauigkeit läßt sich durch Einschalten eines Blaufilters (Kobaltglas) etwas erhöhen. Man hält die Schichtdicke der Standardlösung (s. unten) konstant (10 mm), variiert die Schichtdicke der Carotinoidlösung bis zur gleichen Farbstärke und nimmt das Mittel von 6—10 Ablesungen. Der Gehalt der Carotinoidlösung wird durch Verdünnen mit Benzin so eingestellt, daß die erforderliche Schichtdicke zwischen 4 und 20 mm liegt.

Als colorimetrischen Standard benützen KUHN und BROCKMANN (135) *Azobenzol*, das in dem angewandten Konzentrationsgebiet gegenüber den meisten Carotinoiden keine nennenswerten Abweichungen vom BEERschen Gesetz erkennen läßt. Dadurch entfällt die Berücksichtigung empirischer Eichkurven, die bei Benützung von Kaliumbichromat notwendig ist. Die Standardlösung enthält 14,5 mg reinstes Azobenzol in 100 cm³ 96proz. Äthylalkohol. *Die damit farbgleichen Carotinoidlösungen enthalten in 1 cm³ Benzin* (Siedepunkt 70—80⁰) *die in der Tabelle 4 verzeichneten Farbstoffmengen* (mg).

Tabelle 4. Farbwerte bezogen auf Azobenzol. (Nach KUHN und BROCKMANN [135].)

mg	Farbstoff	Formel	Mol.-Gew.	Opt. Schwerpunkte in Benzin	
				μμ	μμ
0,00235	α-Carotin . . .	$C_{40}H_{56}$	536,5	478	447,5
0,00235	β-Carotin . . .	$C_{40}H_{56}$	536,5	484	451
0,00252	Lutein	$C_{40}H_{56}O_2$	568,5	477,5	447,5
0,00252	Zeaxanthin . . .	$C_{40}H_{56}O_2$	568,5	483,5	451
0,0027	Taraxanthin . .	$C_{40}H_{56}O_4$	600,5	472	443
0,0027	Violaxanthin . .	$C_{40}H_{56}O_4$	600,5	472	443
0,0046	Helenien	$C_{72}H_{118}O_4$	1047	477	447,5
0,0046	Physalien . . .	$C_{72}H_{118}O_4$	1047	483	451

Die Farbwerte der paarweise isomeren Farbstoffe sind unter den eingehaltenen Bedingungen praktisch gleich und die Unterschiede zwischen verschiedenen Paaren in der Hauptsache durch die Verschiedenheit der Molekulargewichte gegeben.

Für *Lycopin*, das viel zu rotstichig ist, um mit der angegebenen Lösung verglichen zu werden, kann man als haltbaren Standard eine zehnmal konzentriertere Azobenzollösung verwenden (145 mg Azobenzol in 100 cm³ 96proz. Äthylalkohol). Die damit farbgleiche

Lycopinlösung enthält in 1 cm³ Benzin (Siedepunkt 70—80°): 0,0078 mg Lycopin $C_{40}H_{56}$ (536,5); Schwerpunkte: 506, 474, 445 $\mu\mu$.

Für Crocetin, Bixin und Azafrin, denen man nur in besonderen Fällen begegnen wird, benutzt man als Standard Crocetin-dimethylester, Methyl-bixin und Azafrin-methylester.

Entmischungsmethoden. Beim Nachweis und besonders bei der Trennung und Bestimmung von Carotinoiden leistet eine Methode vortreffliche Dienste, welche in der *Verteilung des Farbstoffes zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln* besteht.

Das eine ist meist wäßriger (70—90 proz.) Methylalkohol, Äthylalkohol, seltener Aceton, die untere Flüssigkeitsschicht bildend, während die Oberschicht z. B. Benzin, Petroläther oder Äther-Petroläther, seltener Benzol sein kann. — Die wichtigsten Carotinoide verteilen sich nach dem Durchschütteln im Scheidetrichter in charakteristischer Weise ungleich zwischen den beiden Solventen und können durch (eventuell wiederholte) Erneuerung derjenigen Schicht, welche die Hauptmenge des Farbstoffes aufgenommen hat, quantitativ abgetrennt werden. Das Verfahren ist einfach, da man den Gang der Entmischung mit dem Auge verfolgt.

Die Bedeutung einer ähnlichen Arbeitsweise ist bereits 1864 von STOKES erkannt worden: „Was Bequemlichkeit und Raschheit der Ausführung betrifft, gibt es, namentlich bei der Untersuchung von sehr kleinen Mengen, keine Trennungsmethode, die gleichwertig wäre mit der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, die sich nach dem Schütteln scheiden.“ An der Ausgestaltung der Methodik hatten sich u. a. BORODIN (1883), KRAUS sowie SORBY beteiligt (vgl. WILLSTÄTTER und STOLL [262], S. 154, 231); WILLSTÄTTER (255) und seine Mitarbeiter, sodann KUHN und BROCKMANN (135) haben den Entmischungsgedanken mit überraschendem Erfolg verwertet. Nach den Versuchen der letztgenannten Autoren ist das Ergebnis der Entmischung weitgehend unabhängig von Begleitstoffen.

Abb. 51. Reagensglas-Scheidetrichter. (WILLSTÄTTER und STOLL [262], S. 49.)

Im Reagensglas-Scheidetrichter (Abb. 51) läßt sich der Versuch so vorführen, daß man die petrolätherische bzw. äther-petrolätherische Lösung mit 1 Vol. wenig verdünntem Holzgeist schüttelt, oder man geht von einer homogenen Farbstofflösung in Methanol + Petroläther aus und fügt vorsichtig, tropfenweise Wasser zu, gerade bis sich die Schichten trennen. *Von den Vertretern der Gruppe* C_{40} *gehen die Kohlenwasserstoffe Carotin und Lycopin sowie die Farbwachse in die Oberschicht, während man in der unteren Phase die Carotinoide mit freien Hydroxylen* (Xanthophylle im weiteren Sinne) *vorfindet. Werden die Farbwachse verseift, so zeigen sie das entgegengesetzte Verhalten, wie vor der Hydrolyse.* Sieht man von selteneren Farbstoffen ab, so ergibt sich für eine erste Orientierung der folgende Arbeitsgang:

Man verteilt den Farbstoff wiederholt zwischen Äther-Petroläther und 85proz. Methylalkohol:

Oben	Unten
Carotin, Lycopin und Farbwachse Man behandelt die abgehobene Oberschicht mit konzentriertem, methylalkoholischem Kali, führt den Farbstoff durch Zusatz von viel Wasser in Äther-Petroläther über und schüttelt wiederholt mit 85proz. Methanol:	Xanthophyll, Lutein, Zeaxanthin, Violaxanthin, Taraxanthin, Fucoxanthin und Capsanthin (unverestert)

Oben	Unten
Carotin und Lycopin (ihr Verhalten hat sich nicht geändert)	Xanthophyll usw. (die vor der Verseifung verestert waren und sich jetzt umgekehrt wie früher bei der Entmischung verhalten)

In mehreren Fällen ist eine *weitere Fraktionierung* der in der letzten Spalte enthaltenen Farbstoffe mit Hilfe von Entmischungsmethoden möglich. Beispiele:

a) Fucoxanthin und Xanthophyll lassen sich scheiden auf Grund der Beobachtung, daß beim dreimaligen Schütteln der äther-petrolätherischen Lösung (1 : 1) mit 70proz. Methylalkohol alles Fucoxanthin, aber nur wenig Xanthophyll in die Unterschicht gelangt (WILLSTÄTTER und PAGE [261]). Ähnlich wie Fucoxanthin verhält sich auch Capsanthin.

b) Unterscheidung von Lutein und Violaxanthin (KUHN und WINTERSTEIN [154]): Schüttelt man 10 cm³ der äther-petrolätherischen Lösung (1 : 1) viermal mit je 2 cm³ 70proz. Methanol, so geht doppelt so viel Violaxanthin als Lutein in die untere Schicht. Läßt man dieselbe ab und schüttelt sie mit 5 cm³ Äther-Petroläther durch, so sucht Lutein quantitativ, Violaxanthin nur zum Teil die obere Schicht auf.

Bei quantitativen Versuchen wird eine colorimetrische Messung an das Entmischungsverfahren angeschlossen. Bei den mikrochemischen Methoden von KUHN und BROCKMANN (135) kommen wir hierauf zurück.

Als Beispiel der makrochemischen Arbeitsweise sei angeführt:

Trennung von Carotin, Xanthophyll und Chlorophyll nach WILLSTÄTTER *und* STOLL ([262], S. 47—51). Der Extrakt von 2 g getrockneten, fein pulverisierten Brennesselblättern mit 10—20 cm³ 85volumproz. Aceton wird durch Eingießen in 30 cm³ Äther und Zusatz von 50 cm³ Wasser im Scheidetrichter in Äther übergeführt. 5 cm³ der letzteren Lösung schüttelt man mit 2 cm³ starkem methylalkoholischem Kali kräftig durch, verdünnt nach Wiederkehr der grünen Farbe allmählich mit 10 cm³ Wasser und fügt noch etwas Äther zu. Beim Durchschütteln im Reagierglas bilden sich zwei Schichten: oben die Carotinoide, unten das Chlorophyll. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und auf 1 cm³ eingedampft. Sodann verdünnt man mit 10 cm³ Petroläther und schüttelt etwa dreimal mit je 10 cm³ 90proz. Methylalkohol, bis der letztere farblos bleibt. Im Holzgeist befindet sich dann das gesamte Xanthophyll, im Petroläther das Carotin.

Die Carotinlösung wird abgehoben und andererseits das Xanthophyll aus den vereinigten methylalkoholischen Auszügen durch Zusatz von viel Wasser und Äther in den letzteren übergeführt. Es stehen dann beide Farbstofflösungen zum Vergleich mit 0,2proz. Bichromat bereit (S. 1259).

Adsorptionsverfahren. Der Entdecker der „*chromatographischen Adsorptionsmethode*", TSWETT (239, 240, 241) ließ mit Petroläther, Benzol oder Schwefelkohlenstoff bereitete Extrakte durch eine Säule eines Adsorptionsmittels sickern (Calciumcarbonat, Inulin, Rohrzucker), das ein 10—15 cm langes, 1—2 cm breites, einseitig ausgezogenes Glasrohr dicht erfüllte. Die mit der stärksten Adsorptionsaffinität behaftete Komponente des Farbstoffgemisches wird bereits im oberen Teile des Rohres festgehalten, während die übrigen mehr oder weniger tiefer vordringen. So entstehen verschiedene Zonen im Rohr, das dann entsprechend zerschnitten wird. Die (eventuell durch Wiederholung des Versuches verschärften) Zonen stehen für Elution und Spektroskopie bereit. Diese Arbeitsweise wurde z. B. von PALMER und ECKLES (198) angewandt und die TSWETTsche Versuchstechnik ist auch bei PALMER ([196], S. 226) beschrieben.

Für chemisch-präparative Zwecke wurde die chromatographische Adsorptionsmethode längere Zeit hindurch nicht verwertet. Die neue Entwicklung der Enzymchemie zeigt indessen deutlich, daß im Wege einer fraktionierten Adsorption und Elution hauchartig feine Unterschiede erfaßt werden können (WILLSTÄTTER [256], I. 66). Jüngst haben KUHN und LEDERER (138, 139) sowie KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158), ferner KUHN und BROCKMANN (134) mit Hilfe der Chromatogramme auch auf dem Gebiete der Polyene in mehreren Fällen präparative Fortschritte erzielt:

a) *Zerlegung des Eidotterfarbstoffes* in Zeaxanthin und Lutein. Die Fraktionierung des Dotter-xanthophylles ist durch Adsorption aus Schwefelkohlenstoff in einer Säule von Calciumcarbonat gelungen. Dabei wird das Lutein in der obersten Schicht zurückgehalten, das Zeaxanthin bildet in einer tieferen Schicht einen zweiten Farbring. Durch wiederholtes Nachgießen von CS_2 lassen sich beide Ringe immer weiter auseinanderziehen. Hebt man die Ringe aus dem Rohr, so kann aus dem oberen durch Eluieren mit Methanol nahezu optisch reines Lutein, aus dem unteren über 70proz. Zeaxanthin in krystallisierter Form gewonnen werden.

Versuchstechnik. Man saugt die Lösung von 30 mg Farbstoff in 500 cm³ CS_2 langsam durch ein, mit gefälltem Calciumcarbonat (MERCK) beschicktes Rohr (Durchmesser 7 cm, Abb. 52), das unten mit einem Wattebausch abgeschlossen ist. Durch Nachwaschen mit Schwefelkohlenstoff wurden die beiden Zonen 5 cm auseinandergezogen, die mittleren Schichten mit Methanol eluiert und aus CS_2 an frischem Calciumcarbonat adsorbiert. Die Mittelschichten des zweiten Rohres wurden wieder eluiert und der darin enthaltene Farbstoff ein drittes Mal durch ein Calciumcarbonat-Rohr geschickt. Die nun vereinigten Schichten *1* und die vereinigten Schichten *4* (s. die Abb.) enthielten je 10% des angewandten Farbstoffes. Nach dem Eluieren mit Methanol, Filtrieren und Verdampfen wurde in CS_2 gefunden: Schichten *1*: *508* und *476* $\mu\mu$; Schichten *4*: *513,5* und *479* $\mu\mu$. Adsorptionsrohr mit Schliffansatz: S. 1266.

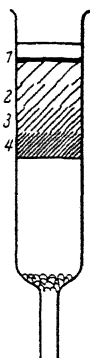



Abb. 52. Adsorptionsrohr.

b) Die *Trennung von α- und β-Carotin* gelingt unter Anwendung einer ähnlichen Versuchstechnik: Adsorption aus Benzin an Fasertonerde (nach WISLICENUS, MERCK), Eluieren mit 90 proz. Methanol + Petroläther (Näheres bei KUHN und LEDERER [139]).

c) Besonders gut bewährt hat sich Fullererde (MERCK) zur Trennung von α- und β-Carotin (KUHN und BROCKMANN [134]. Näheres S. 1286).

d) Die Isolierung von *Taraxanthin* bietet ein Beispiel dafür, daß sich Xanthophylle mit 2 und solche mit 4 O-Atomen präparativ trennen lassen (vgl. unter „Taraxanthin", S. 1310).

Adsorptionsreinigung durch Tonerde s. auch bei KARRER, MORF und SCHÖPP (118, 119). Quantitative Adsorptionsversuche mit Carotin, Xanthophyll, Lycopin und Capsanthin haben auch EULER und GARD (38) veröffentlicht. Die nun folgende Mikromethodik macht gleichfalls von der auswählenden Adsorption Gebrauch.

Mikromethoden von KUHN und BROCKMANN (135) zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Carotinoiden[1]. *Grundlagen.* Diese neue Arbeitsweise gestattet die quantitative Bestimmung von mehreren Carotinoiden nebeneinander in kleinen Extraktmengen und verwertet die Methoden der Entmischung, der selektiven Adsorption sowie der S. 1260 besprochenen Mikrocolorimetrie. Die klassischen Verfahren der Entmischung wurden insbesondere im Hinblick auf die inzwischen erfolgte Entdeckung der Farbwachse weiter ausgebaut. Diese begleiten bei der *Entmischung* die Kohlenwasserstoffe in die Benzinschicht, begeben sich aber nach erfolgter Verseifung ins Methanol. Dadurch ist eine *erste Aufteilung* in die drei Gruppen der *Kohlenwasserstoffe*, der *Xanthophylle* (Pigmente mit alkoholischen Hydroxylen) und *Xanthophyllester* gegeben. In die Xanthophyllfraktion gehen noch etwaige *Carotinoid-Carbonsäuren* (Bixin, Crocetin und Azafrin)[2] ein, die sich auf Grund ihrer Löslichkeit in Alkali abtrennen lassen, ebenso wie das *Chlorophyll*.

Eine weitere Aufteilung der durch Lösungsmittel trennbaren Farbstoffgruppen gelingt durch *chromatographische Analyse* (vgl. S. 1262). Die Anwendung geeigneter Adsorptionsmittel gestattet mitunter, isomere Farbstoffe, wie Lycopin und Carotin, leicht quantitativ zu trennen. In anderen Fällen, etwa für die Zerlegung des Carotins in α- und β-Carotin oder für die Trennung von Lutein und Zeaxanthin sind so spezifische Adsorptionsmittel noch nicht bekannt, daß eine

[1] Für die Überlassung des wertvollen, damals noch unveröffentlichten analytischen Materials sei den Herren R. KUHN und H. BROCKMANN bestens gedankt.

[2] Die *Ester des Bixins und Crocetins* verhalten sich bei der Verteilung wie freie Xanthophylle, was im Gegensatz zu den Xanthophyllestern bemerkenswert ist.

quantitative Trennung in einem Arbeitsgange möglich wäre. Hier verzichtet die folgende Mikromethodik auf die, in präparativem Maßstab durch fortgesetzte Fraktionierung mögliche Zerlegung und erfaßt nur die Summe der Isomeren, auf deren Mengenverhältnis dafür die Lage der Absorptionsbänder (bei genügendem Reinheitsgrade) Rückschlüsse gestattet. Die durch ihren Sauerstoffgehalt unterschiedenen Xanthophylle, wie Zeaxanthin und Violaxanthin oder Lutein und Taraxanthin lassen sich durch auswählende Adsorption annähernd quantitativ nebeneinander bestimmen.

Das allgemeine Schema des Arbeitsganges ist folgendes.

Schema des Analysenganges. (Nach KUHN und BROCKMANN [135].)

(*Erläutert an der Trennung eines Gemisches von α- und β-Carotin, Lycopin, Lutein und Zeaxanthin, Violaxanthin, Lutein- und Zeaxanthinestern, Violaxanthinestern, Crocetin und Chlorophyll.*)

Frisches oder getrocknetes, fein gepulvertes Material mit Methanol und Benzin erschöpfend extrahieren. Durch Zusatz von Wasser entmischen. Benzinschicht mehrmals mit 90proz. Methanol, Methanolschicht mit Benzin ausschütteln.

I. Vereinigte Benzinphasen.

α- und β-Carotin, Lycopin, Lutein-, Zeaxanthin- und Violaxanthinester, Chlorophyll. Mit 5proz. äthylalkoholischer Kalilauge verseifen und mit 90proz. Methanol ausziehen, rückentmischen.

Benzinphasen:	Methanolphasen:
α- und β-Carotin, Lycopin *Adsorption an Fasertonerde.* Adsorbat: *Lycopin* Filtrat: α- und β-*Carotin* Schätzung von α-: β-Carotin nach Lage der Absorptionsbänder	Alkalisch verdünnen und mit Benzin ausschütteln: unten *Chlorophyll* *Benzinphase*: Lutein-, Zeaxanthin und Violaxanthin *Adsorption an Calciumcarbonat.* Oben: *Violaxanthin* (verestert) Unten: *Lutein* und *Zeaxanthin* (verestert)

II. Vereinigte Methanolphasen.

Freies Lutein, Zeaxanthin, Violaxanthin, ferner Crocetin und Chlorophyll. Alkalisch machen, mit gleichem Volumen Wasser verdünnen und wiederholt mit Benzin ausschütteln.

Benzinphasen:	Alkalische Phase
Lutein, Zeaxanthin, Violaxanthin *Adsorption an Calciumcarbonat.* Oben: *Violaxanthin* (frei) Unten: *Lutein* und *Zeaxanthin* (frei)	Chlorophyll und Polyen-carbonsäuren. Falls Chlorophyll und andere farbige Carbonsäuren fehlen, ansäuern und mit Benzin ausschütteln: *Crocetin*

Hier folgen zunächst methodische Erläuterungen, sodann wird der Analysengang nach KUHN und BROCKMANN (135) näher geschildert.

1. Trennung der Xanthophylle von Carotin, Lycopin und Xanthophyllestern. Die Trennung der Xanthophylle (Lutein, Zeaxanthin, Violaxanthin, Taraxanthin) von den Carotinen, Lycopin und den Xanthophyllestern erfolgt durch *Verteilung zwischen Benzin* (Siedepunkt 70—80°) und *90proz. Methanol.* Dabei geht der größte Teil der Xanthophylle in die Alkoholphase. Der Rest läßt sich der Benzinschicht durch nochmaliges Auswaschen mit 90proz. Methanol entziehen, während die Farbwachse, α- und β-Carotin sowie das Lycopin nahezu quantitativ in der Benzinschicht bleiben. Durch solche Verteilung lassen sich kleine Mengen von Xanthophyllestern, Carotin und Lycopin in Xanthophyllpräparaten nachweisen, besonders, wenn die anfänglich fast oder ganz farblose Benzinschicht durch wiederholtes Ausschütteln mit 95proz. Methanol, das viel Benzin aufnimmt, konzentriert worden ist. Werden die vereinigten Alkoholphasen mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, so lassen sich durch

mehrmaliges Ausschütteln mit Benzin alle Xanthophylle quantitativ in dieses überführen. Diese Benzinlösung dient zur Trennung der Xanthophylle durch Adsorptionsanalyse und zur colorimetrischen Bestimmung.

Ist *Chlorophyll* anwesend, so geht es bei der ersten Verteilung in beide Schichten. In der Alkoholschicht wird es dadurch von den Xanthophyllen abgetrennt, daß die alkoholische Lösung vor dem Verdünnen mit Wasser mit etwas doppeltnormaler Natronlauge vermischt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt wird. Das Chlorophyll wird dadurch verseift und bleibt als Chlorophyllid beim Verdünnen und Ausschütteln mit Benzin in der alkalischen wäßrig-alkoholischen Schicht.

Die kleinen Mengen von Carotinen, Lycopin oder Xanthophyllestern, die auf Grund des Verteilungsverhältnisses in die Alkoholschicht gelangen, bewirken bei genügend großer Konzentration der Xanthophylle einen Fehler, der innerhalb der Fehlergrenze der colorimetrischen Bestimmung liegt. Sind jedoch *kleine Mengen von Xanthophyllen neben viel Carotin*, Lycopin und Farbwachsen zu bestimmen, so kann so viel von diesen Stoffen in die alkoholische Schicht gelangen, daß die Xanthophyllwerte erheblich gefälscht werden. In diesem Fall ist es nötig, die Alkoholschicht mit einigen Kubikzentimetern *Benzin* durchzuschütteln. Die Benzinschicht enthält dann alles Carotin, Lycopin und verestertes Xanthophyll der alkoholischen Phase, sowie etwas freies Xanthophyll, das mit *80proz. Methanol* ausgeschüttelt und wieder zur Alkoholschicht zurückgegossen wird.

2. Trennung der Xanthophyllester von Carotin und Lycopin. Die Abtrennung der Xanthophyllester erfolgt durch Verseifung, wonach die freien Xanthophylle sich, wie beschrieben, durch Verteilung zwischen Benzin und 90proz. Methanol abtrennen lassen. Das verseifte *Chlorophyll* geht mit den Xanthophyllen in den Alkohol. Beim Ausschütteln der mit Wasser auf das doppelte verdünnten alkoholischen Lösung mit Benzin bleibt es in der unteren Schicht, während die Xanthophylle quantitativ in das Benzin gehen.

Zur *Verseifung der Xanthophyllester* wird die Benzinlösung von der ersten Verteilung mit dem gleichen Volumen 5proz. äthylalkoholischer Kalilauge vermischt und 3 Stunden bei 40° aufbewahrt. Danach wird mit einer Wassermenge, die 20% der alkoholischen Kalilauge beträgt, entmischt und die Benzinschicht wiederholt mit 90proz. Methanol ausgeschüttelt, bis dieses farblos ist.

In der Benzinschicht können nach der Verseifung *noch Carotin* und *Lycopin* enthalten sein, die sich durch *Adsorption an Fasertonerde* trennen lassen. Gießt man die durch häufiges Waschen mit Wasser vom Alkohol befreite Benzinlösung durch eine Schicht von Fasertonerde, so wird das Lycopin viel stärker adsorbiert als Carotin. Durch Nachwaschen mit Benzin läßt sich das Carotin aus der Fasertonerde entfernen und colorimetrieren, während das Lycopin noch quantitativ an dem Adsorptionsmittel haftet. Das Lycopin wird durch Benzin, das 1% Äthylalkohol enthält, eluiert. In der gleichen Weise lassen sich durch *Adsorption an Calciumcarbonat* Lutein und Zeaxanthin vom Violaxanthin trennen. Aus einer Benzinlösung wird Violaxanthin viel stärker von Calciumcarbonat adsorbiert als Lutein und Zeaxanthin.

Beschreibung des Analysenganges.

a) Extraktion und erste Entmischung. 0,1—0,2 g feingepulvertes, getrocknetes Pflanzenmaterial[1] wird mit insgesamt 40—50 cm³ absolutem Methanol, danach mit 40—50 cm³ Benzin (Merck, Siedepunkt 70—80°), die man in kleinen Anteilen zusetzt, in einer Porzellanreibschale gründlich verrieben. Das zurückbleibende Pulver darf bei der Untersuchung mit der Lupe keine gefärbten Partikelchen

[1] Zweckmäßig trocknet man bei 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd.

mehr aufweisen. Die Extrakte werden quantitativ durch eine Glas-Sinternutsche in einen zylindrischen, graduierten Scheidetrichter von 120 cm^3 Inhalt übergeführt, worauf durch soviel Wasser (4—5 cm^3) entmischt wird, daß das Methanol 10% davon enthält. Nach kräftigem Durchschütteln wartet man, bis eine saubere Trennung der beiden Schichten erfolgt ist. Die untere Schicht läßt man in einen 200 cm^3 fassenden zylindrischen Scheidetrichter fließen und wäscht die Benzinschicht zwei- bis dreimal mit etwas 90proz. Methanol vorsichtig nach, bis dieses farblos bleibt.

Um der Methanolschicht kleine Mengen von Carotin, Lycopin oder von Xanthophyllestern zu entziehen, wird sie ein- bis zweimal mit einigen Kubikzentimetern Benzin durchgeschüttelt. Das vorsichtig abgetrennte Benzin wird in einem kleinen Scheidetrichter zwei- bis dreimal mit 90proz. Methanol gewaschen und mit der Hauptbenzinlösung vereinigt. Das zum Auswaschen benötigte Methanol wird zur Hauptmenge der Methanollösung gegeben.

b) Verarbeitung der Alkoholphase. Ist die Alkoholschicht durch Chlorophyll grün gefärbt, so wird sie mit 10 cm^3 2n-NaOH versetzt und 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. (Anwesenheit von Flavonen zeigt sich durch gelbe bis rotgelbe Verfärbung nach dem Zusatz der Lauge an.) Nach beendeter Verseifung des Chlorophylls wird mit etwas Benzin versetzt, mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und kräftig durchgeschüttelt. Zeigt die Lösung Neigung zur Bildung von Emulsionen, so wird noch etwas 2n-Natronlauge zugegeben. Nach einigem Stehen scheidet sich die Benzinschicht klar und rein gelb ab. Mehrmaliges Nachextrahieren mit Benzin entzieht der wäßrig-alkoholischen Schicht alles Xanthophyll. Die vereinigten Benzinextrakte werden gründlich (fünf- bis sechsmal) mit Wasser gewaschen und in einem Meßkolben auf ein für die Colorimetrie geeignetes Volumen gebracht. Die Benzinschicht muß sehr sorgfältig gewaschen werden, weil Spuren von Alkohol die Adsorptionsanalyse stören.

Zur Abtrennung des Violaxanthins vom Lutein und Zeaxanthin werden *Adsorptionsröhren* verwendet, die etwa 12 cm lang sind, einen Durchmesser von 8—10 mm haben und an deren unterem Ende, ein engeres Ansatzrohr angeschliffen ist. Das scharf getrocknete Calciumcarbonat (gefällt, MERCK) wird in kleinen Portionen eingetragen und jedesmal mit einem Glasstab bis zu 7 cm Höhe festgestampft. Das gefüllte Adsorptionsrohr wird auf eine kleine Saugflasche oder ein Absaugrohr gesetzt. Dann wird bei geringem Unterdruck ein aliquoter Teil, wenn nötig die gesamte Menge der Xanthophyllösung in Benzin durch das Adsorptionsrohr gesaugt. Ist die Lösung in der Adsorptionsschicht eingesickert, so wird mit reinem Benzin nachgewaschen, wobei darauf zu achten ist, daß das Calciumcarbonat stets von Benzin bedeckt bleibt. Lutein und Zeaxanthin wandern als verwaschene goldgelbe Zonen ziemlich schnell durch die Säule, während Violaxanthin in einem scharfen gelben Ringe am $CaCO_3$ hängen bleibt. Ist alles Lutein oder Zeaxanthin durchgelaufen, so wird das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt oder in einem Meßröhrchen auf 1% genau abgemessen und colorimetriert[1].

Das Violaxanthin wird mit Benzin, das 1% Äthylalkohol enthält, eluiert. Um eine zu große Verdünnung der Farbstoffe zu vermeiden, kann man den unteren, angeschliffenen Teil des Adsorptionsrohres mit etwas Fasertonerde füllen, die Lutein und Zeaxanthin stark adsorbiert. Hat man diese beiden Xanthophylle an der Fasertonerde, so wird der obere Teil des Röhrchens herausgenommen. Lutein und Zeaxanthin werden mit einigen Kubikzentimetern alkoholhaltigem Benzin aus dem unteren Teil des Rohres, der einen kleinen Trichter bildet, heraus-

[1] Kleine Flüssigkeitsmengen, die getrübt sind, messe man in Zentrifugenröhrchen, die in 0,1 cm^3 geteilt sind, um ohne Umfüllen in der Zentrifuge klären zu können.

gewaschen. Zur Charakterisierung der Fraktionen dient die Messung der Absorptionsbänder. Die Violaxanthinfraktion wird außerdem auf positiven Ausfall der blauen Salzsäurereaktion (25proz. HCl) geprüft.

c) Verarbeitung der Benzinphase. Um die Xanthophyllester zu verseifen, wird die Benzinschicht von der ersten Entmischung mit dem gleichen Volumen 5proz. äthylalkoholischer Kalilauge (5 g KOH in 100 cm³ 96proz. Äthylalkohol) vermischt und 3 Stunden lang bei 40° (Brutschrank) aufbewahrt. Mischt sich die Lauge nicht vollständig mit dem Benzin, so muß noch etwas absoluter Äthylalkohol zugefügt werden.

Nach beendigter Verseifung wird mit so viel Wasser entmischt, daß die alkoholische Schicht 20% davon enthält. Unter diesen Bedingungen gehen keine nennenswerten Mengen von Carotin und Lycopin in die untere Phase. Die Benzinschicht wird abgetrennt und mit 90proz. Methanol mehrmals gewaschen, bis dieses farblos ist. Das Chlorophyll, das bei der ersten Verteilung zum Teil mit ins Benzin gegangen ist, gelangt bei dieser zweiten Verteilung in den Alkohol, aus dem in der gleichen Weise wie bei der ersten Trennung die Xanthophylle nach dem Verdünnen mit Wasser durch Benzin ausgeschüttelt und der Adsorptionsanalyse unterworfen werden.

Die Benzinschicht der zweiten Verteilung enthält Carotin und Lycopin, deren Trennung durch *Adsorptionsanalyse* der sorgfältig gewaschenen Benzinlösung vorgenommen wird. Als Adsorptionsmittel dient in diesem Fall eine Mischung von 10 Teilen Fasertonerde (MERCK, nach WISLICENUS) und 40 Teilen Aluminiumoxyd. anhydr. puriss., MERCK). Die Trennung wird in genau derselben Weise vorgenommen wie bei den Xanthophyllen. Das Carotin läuft beim Nachwaschen mit Benzin bedeutend schneller durch die adsorbierende Schicht als das Lycopin, das als leuchtend roter Ring nur langsam wandert. Das Lycopin wird nach quantitativem Durchwaschen des Carotins mit Benzin, das 1% Äthylalkohol enthält, eluiert.

Die colorimetrischen Messungen erfolgen stets nach der S. 1260 *angegebenen Mikromethode von* KUHN *und* BROCKMANN (135).

Zersetzungsprodukte der Farbstoffe und ihr Einfluß auf die Genauigkeit der Analyse. Da die Carotinoide gegen Sauerstoff und gegen Säuren recht empfindlich sind, ist damit zu rechnen, daß zur Untersuchung gelangendes Pflanzenmaterial auch Zersetzungsprodukte enthält, die, soweit sie noch *farbig* sind, die Analysen stören. Es ist eine wichtige Frage, in welchem Ausmaße solche Produkte beim Analysengang erkannt und entfernt werden können.

Die Erfahrungen zeigen, daß die farbigen oxydativen Umwandlungsprodukte der *Kohlenwasserstoffe* die Bestimmung derselben am wenigsten stören. Die aus Carotin und Lycopin durch *Oxydation* an der Luft oder durch ganz gelinde Einwirkung von Chromsäure entstehenden Farbstoffe sind zum Teil in 90proz. Methanol löslich und begleiten bei der ersten Entmischung die Xanthophylle. Ein anderer Teil findet sich im Unverseifbaren der Benzinphase. Dieser Teil ist an Fasertonerde bedeutend leichter adsorbierbar als Lycopin und Carotin und kann so als oberste Schicht des Chromatogramms, vor dem Eluieren des Lycopins, entfernt werden. Auf diese Beobachtung gründet sich eine sehr *empfindliche Methode*, um Carotin- und Lycopinpräparate auf ihren Reinheitsgrad, d. h. auf die Abwesenheit von Autoxydationsprodukten, zu prüfen. Hat Autoxydation eingesetzt, so erhält man in der obersten Schicht der Fasertonerde eine schmale Farbzone, die beim Nachwaschen mit Benzin kaum tiefer rückt. Der daraus mit alkoholhaltigem Benzin eluierbare Farbstoff zeigt verwaschene oder auch gar keine Absorptionsbänder. Gegen *Säuren* ist Carotin erheblich widerstandsfähiger als Lutein.

Viel schwieriger erscheint eine Berücksichtigung der aus den *Xanthophyllen* hervorgehenden Zersetzungsprodukte. Bei der Einwirkung sehr kleiner Mengen organischer *Säuren* auf Lutein ändert sich das Verhalten bei der Entmischung wesentlich (KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]). Der Farbstoff bleibt, allerdings nicht so ausgesprochen wie Carotin, im Benzin, auch nach alkalischer Verseifung. An den Absorptionsbändern und am Adsorptionsverhalten ist dabei keine nennenswerte Änderung festzustellen. Lutein, das durch *Oxydation*, sei es an der Luft oder durch gelinde Einwirkung von Chromsäure verändert

ist, bleibt im Chromatogramm an $CaCO_3$ ganz oben hängen und kann so entfernt werden. An Fasertonerde wird auch reines Lutein sehr stark adsorbiert, so daß eine Trennung kaum möglich ist. Das durch Oxydation veränderte Lutein verhält sich bei der Entmischung wie der reine Farbstoff und zeigt verwaschene, aber kaum verschobene Absorptionsbänder.

Capillaranalytische Methode. In manchen Fällen läßt sich eine Orientierung über die einfache bzw. zusammengesetzte Natur des in Extrakten enthaltenen Polyenfarbstoffes gewinnen, wenn man Filtrierpapierstreifen in den Auszug hängt. Auf dem nicht eingetauchten Teile der Streifen erscheinen verschiedene Zonen von typischer Lage, Breite und Farbe, welche einzeln auf ihre Reaktionen untersucht, mit Standardproben verglichen oder extrahiert und spektroskopisch geprüft werden können. Ausführliche Angaben über die Ergebnisse solcher Versuche beschreibt KYLIN (161, 162): aus normalen Blattauszügen erhält man eine grüne Chlorophyll-, darüber eine gelbe Xanthophyll- und unten eine gelbe Carotinzone. Bei der Ausgestaltung dieser Verhältnisse dürften sowohl Löslichkeits- als auch Adsorptionsunterschiede mitspielen. Betr. Grenzen der Anwendbarkeit der Methode, der die Adsorptionsverfahren überlegen sind, vgl. bei WINTERSTEIN und EHRENBERG (311).

KYLIN hat namentlich mit folgendem Pflanzenmaterial Versuche angestellt (meist Früchte bzw. Blüten): *Aloe vera, Arum italicum, Brassica napus, Calceolaria scabiosifolia, Calendula officinalis, Capsicum annuum, Daucus carota, Evonymus europaeus, Lycium carolinianum, Lycopersicum ceraciformae, L. esculentum, Physalis Alkekengi, Rosa canina, Solanum Balbisii, S. dulcamara, S. pseudocapsicum, Sorbus aucuparia, Tagetes patula, Taxus baccata, Tropaeolum majus.*

Vgl. auch den Abschnitt „Algenfarbstoffe".

Allgemeine Bemerkungen zum Arbeiten mit Carotinoiden. Führt man Versuche mit Polyenpigmenten durch, so müssen gewisse Eigentümlichkeiten derselben Berücksichtigung finden, vor allem *die Neigung zur Autoxydation an der Luft, schon bei Zimmertemperatur.*

Die Merkmale dieser meist nur allmählich, nach einer gewissen Latenzzeit einsetzenden, aber dann mit steigender Geschwindigkeit verlaufenden Umwandlung sind: Farbverlust, Gewichtszunahme, Erhöhung der Löslichkeit und Verschwinden des Krystallisiervermögens. Die einzelnen Carotinoide sind in fester Form in verschiedenstem Maße dieser Gefahr ausgesetzt, ohne daß der Zusammenhang zwischen Konstitution und Sauerstoffgier klargelegt wäre. Empfindlich sind Xanthophyll, Zeaxanthin, Carotin, Lycopin, Capsanthin, viel weniger Fucoxanthin, während sich die Polyene mit Säurecharakter (Crocetin, Bixin und Azafrin) trotz ihrer ungesättigten Natur als merkwürdig luftbeständig erweisen. Oft wurden aber auch an verschiedenen Präparaten desselben Carotinoids schwankende Beobachtungen über den Grad der Luftbeständigkeit gemacht.

Diese, zunächst überraschende Tatsache findet durch den in letzterer Zeit erfaßten Umstand ihre Erklärung, daß die erwähnten Oxydationsvorgänge, wie so viele andere auf dem Gebiete der organischen Chemie, durch Spuren von Katalysatoren weitgehend beeinflußt — gehemmt oder beschleunigt — werden. Für Carotin selbst haben schon WILLSTÄTTER und ESCHER (257) den Einfluß des Reinheitsgrades auf die Oxydationsgeschwindigkeit betont; EULER, KARRER und RYDBOM (48) ist es gelungen, ganz besonders hochgereinigte Carotinpräparate herzustellen, die erst nach 7—10 Tagen die ersten Oxydationserscheinungen zeigen. Durch Zusatz von Ferrichlorid wird die O-Aufnahme katalysiert, von Phenolen gehemmt.

Damit in Einklang beobachten KUHN und MEYER (144), daß auch Bixin, Norbixin, Methylbixin und Crocetin, die in krystallisiertem Zustand als luftbeständig gelten, in geeigneten Lösungsmitteln, bei Zimmertemperatur Sauerstoff absorbieren. Da der Vorgang durch Blausäure stark gedrosselt wird, handelt es sich wohl um Schwermetallkatalysen. Es ist interessant, daß auch Hämin die Autoxydationsvorgänge beschleunigt, aber nur in geeigneten Lösungsmitteln; durch Cyanwasserstoff wird die Sauerstoffaufnahme gehemmt. Hierher gehört auch die Angabe von KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (157), daß synthetisches Physalien weit autoxydabler ist als der Naturstoff, was offenbar durch Spuren von Katalysatoren bedingt wird, die dem Kunstprodukt von der Darstellung her anhaften.

Für die Praxis ist zu beachten, daß reine Präparate luftbeständiger sind als Rohprodukte.

Feste Carotinoide sind in zugeschmolzenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Röhrchen (ausgezogene Reagiergläser) aufzubewahren; Präparate, die noch bearbeitet, z. B. zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, hält man über Phosphorpentoxyd (nicht über Schwefelsäure), in einem mit CO_2 (oder Stickstoff) gefüllten und erst dann evakuierten Exsiccator; beim Öffnen läßt man statt Luft trockenes

Kohlendioxyd aus einem KIPP-Apparat (bzw. N_2) einströmen. Flüssigkeiten hält man in vollgefüllten ERLENMEYER-Kolben unter CO_2. Kurze Operationen, wie Absaugen, Waschen, Umkrystallisieren, können in der Regel ohne Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt werden. Für besondere Zwecke arbeitet man in eingeschliffenen Apparaten, unter Durchleitung von Stickstoff (Abbildung bei EULER, KARRER und RYDBOM [48]).

Über die *Säureempfindlichkeit* namentlich der Xanthophylle vgl. S. 1300.

Auch gegen *höhere Temperaturen* sind z. B. Carotin, Lycopin, Xanthophyll (besonders in Lösung) verhältnismäßig empfindlich, während Bixin tagelanges Kochen mit Chloroform verträgt. Allgemein vermeide man eine Erwärmung über 40—50° und führe Destillationen, unter Ausschluß von hochsiedenden Lösungsmitteln, im Vakuum aus; ein schwacher, trockener Kohlensäurestrom wird durch die Capillare geleitet. Günstig für präparative Arbeiten ist die folgende Erfahrung: wurde ein Carotinoid durch Luft oder Wärme etwas angegriffen, so verdirbt in der Regel nicht gleichmäßig das ganze Material, sondern nur ein kleiner Teil davon, welcher das Krystallisiervermögen einbüßt. Die Hauptmenge kann meist in reiner Form zurückgewonnen werden.

Es sei schließlich betont, daß die *mikroskopische Kontrolle* auf diesem Gebiete eine große Rolle spielt. Farblose Begleiter lassen sich rasch erkennen, und andererseits gilt das schöne, vollkommen einheitliche und typische mikroskopische Bild als ein wichtiges, analytisches Merkmal der Reinheit.

C. Methoden der Konstitutionsforschung.

Nachdem gangbare Abbauverfahren (Alkalischmelze, Zinkstaubdestillation usw.) auf dem Gebiet der Polyene versagt haben, führten die nachstehend zusammengefaßten Methoden zur weitgehenden Klärung der chemischen Struktur.

1. Ermittlung der Doppelbindungen. Farbe und Verhalten eines Carotinoids sind vor allem durch die Länge und Lage seines ungesättigten Systems bedingt. Eine der ersten Aufgaben ist daher die Bestimmung der Doppelbindungen, wozu mit analytischer Genauigkeit durchgeführte *Additionsreaktionen* dienen.

a) Ermittlung der Doppelbindungen durch Wasserstoffaddition. Diese Methode erfaßt sämtliche Äthylenbindungen mit Hilfe von katalytisch erregtem Wasserstoff, dessen Volumabnahme gemessen wird[1]. Als Lösungsmittel kommen in Anwendung: Eisessig, Cyclohexan, Hexan, Essigester usw., als Katalysatoren: Platinmohr, Platinoxyd (auch reduziert), Palladiumkohle, Palladiumbariumsulfat usw. Manche Polyene sind so schwer löslich, daß man starke Verdünnungen anwenden muß. Es gelingt zwar auch, Suspensionen zu hydrieren (da die Reduktionsprodukte meist leichter löslich sind), ein solcher Versuch zieht sich indessen in die Länge, wenn der Farbstoff hartkrystallinisch ist. Oft läßt sich eine Eisessiglösung vorteilhaft in der Wärme bereiten; hydriert man sofort, so findet keine Ausscheidung mehr statt.

Eine Besonderheit der Polyenhydrierung ist die benötigte große Menge an dem Katalysator (0,5—2,5 Teile Platin auf 1 Teil Substanz). Dieser Nachteil wird manchmal dadurch wettgemacht, daß man mehrere Farbstoffportionen mit demselben Platin reduzieren kann. Jedenfalls ist der Eigenverbrauch des Katalysators im Leerversuch festzustellen. — Stockt die *Wasserstoffaufnahme* vorzeitig, so wird das Platin durch kurzes Schütteln der Flüssigkeit an der Luft neu belebt (WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ), wenn nicht ein Katalysatorgift zugegen ist (z. B. Schwefel, aus CS_2 stammend). Es ist ratsam, mit möglichst reinen Lösungsmitteln zu arbeiten. — Bei der Hydrierung zeigen sich weitgehende Unterschiede im Verhalten der einzelnen Repräsentanten der Gruppe. Während Bixin und Crocetin erst ganz am Schlusse der Wasserstoffaufnahme ihre Farbe einbüßen, liefern Carotin und Xanthophyll bereits eine farblose Lösung, als die Aufnahme von etwa 3 Molen Wasserstoff noch aussteht (KARRER und SALO-

[1] Abbildung der Apparatur: KAUFMANN (299).

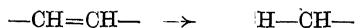
MON [122], ZECHMEISTER und CHOLNOKY [273]). Zur Kennzeichnung der einzelnen Carotinoide wurde daher die Aufnahme einer colorimetrischen Hydrierungskurve empfohlen. Man entnimmt der Reaktionsflüssigkeit in verschiedenen Stadien der Wasserstoffaufnahme Proben, um sie mit der Ausgangslösung colorimetrisch zu vergleichen. Die Kurven deuten auf die Identität der chromogenen Systeme von Carotin und Xanthophyll hin (Abbildungen bei ZECHMEISTER und CHOLNOKY [273], ZECHMEISTER und TUZSON [281]). Die Erfahrung (vgl. z. B. KUHN und WINTERSTEIN [149]), daß bei der katalytischen Hydrierung von Diphenylpolyenen das Reaktionsgemisch in jedem Zeitpunkte aus unangegriffenem und völlig hydriertem Material besteht, gilt für Carotinoide nicht immer streng, namentlich wenn einzelne Doppelbindungen in Ringsystemen liegen.

b) Ermittlung der Doppelbindungen durch Anlagerung von Halogen. Polyene addieren *Brom in Chloroform* und der Halogenverbrauch läßt sich titrieren (ZECHMEISTER und TUZSON [282]), doch werden erfahrungsgemäß nicht alle Doppelbindungen abgesättigt. So binden Carotin und Xanthophyll 11 H_2, aber nur 8 Br_2.

Es ist daher zu begrüßen, daß PUMMERER und REBMANN (204) (teils mit REINDEL [205]) im *Chlorjod* ein Reagens gefunden haben, das fast immer alle Doppelbindungen erfaßt und zur Kontrolle der Hydrierung dienen kann. Die praktische Voraussetzung ist ein 2,8 facher Überschuß des Reagens und genügend lange Reaktionsdauer. Der konstante Endwert wird nämlich von Carotin in 20 Stunden, von Xanthophyll und Lycopin erst in etwa 7 Tagen erreicht.

Ausführung[1]. Die Lösung des Carotinoids in Tetrachlorkohlenstoff (z. B. 0,075 g Carotin in 10 cm^3) wird mit dem dreifachen der Theorie an WIJSschem Chlorjodlösung (ca. 0,2 n JCl in CCl_4) vermengt und bei Zimmertemperatur, unter Lichtabschluß, im Schliffkolben aufbewahrt. Man setzt das unverbrauchte Chlorjod in aliquoten Proben mit wäßrigem Jodkali um, titriert das Jod mit Thiosulfat und berechnet daraus die Anzahl der abreagierten Lückenbindungen.

c) Ermittlung der Doppelbindungen durch Sauerstoffaddition. Als ein weiteres analytisches Hilfsmittel führten PUMMERER und REBMANN (204) (teils mit REINDEL [205]) *Benzopersäure* ein, dessen Molekül 1 O-Atom abgibt und 1 Doppelbindung sättigt:

$$-CH{=}CH- \longrightarrow -\overset{O}{CH-CH}-$$

An diesem Vorgang nehmen stets weniger Doppelbindungen Teil, als an der Wasserstoffanlagerung; öfters spricht die gleiche Anzahl auf Benzopersäure und auf Brom (in Chloroform) an.

Ausführung. Man löst den Farbstoff in der Chloroformlösung der Persäure von bekannter Stärke, bewahrt die Flüssigkeit im Schliffkolben bei 0° und Lichtabschluß auf und titriert die unangegriffene Benzopersäure zurück. Eine Carotinlösung wird rasch gelb, später gelbgrün, und entfärbt sich im Laufe eines Tages. Dann ist auch die Umsetzung beendet und die Titrationswerte ändern sich nicht mehr. (Um eine Korrektur für die Selbstzersetzung der Persäure zu erhalten, läuft ein blinder Versuch mit dem Hauptversuch parallel.) Die unverbrauchte Persäure wird durch Schütteln mit wäßrigem Jodkali und Essigsäure reduziert und die Menge des freigemachten Jodes mit Thiosulfat ermittelt.

Die wichtigsten *Ergebnisse der Bestimmung von Doppelbindungen* in natürlichen Polyenen enthält Tabelle 5:

[1] Vgl. auch Bd. II, S. 651 dieses Handbuches (1932).

Tabelle 5. Anzahl der nachgewiesenen Doppelbindungen in Carotinoiden.

Farbstoff	Mit Reagenzien, welche die Doppelbindungen stets vollständig erfassen:	meist vollständig erfassen:	nur teilweise sättigen		
	Wasserstoff (katalyt. erregt)	*Chlorjod*	Brom (in $CHCl_3$)	Benzoper-	Rhodan
Lycopin . . .	13	13		12	
Carotin . . .	11	11		8	
Xanthophyll .	11	11		8	
Zeaxanthin .	11				
Lutein . . .	11				
Physalien . .	11				
Violaxanthin	11				
Taraxanthin .	11				
Fucoxanthin .	10 (—11)				
Capsanthin .	9		7		
Bixin	9		5		
Crocetin . .	7		3—4		
Azafrin . . .	7		4		

Die Literaturzitate sind im Speziellen Teile bei den einzelnen Carotinoiden angeführt[1].

2. Bestimmung der Hydroxyl-, Methoxyl- und Carboxylgruppe. Nach KARRER, HELFENSTEIN und WEHRLI (104) sind die Sauerstoffatome der xanthophyllartigen Carotinoide nicht, wie man früher vermutete, ätherartig gebunden, sondern sie liegen als *Hydroxyle* vor und können mit Hilfe der ZEREWITINOFFschen Methode quantitativ bestimmt werden. KARRER, WEHRLI und HELFENSTEIN (128) benützen die von FLASCHENTRÄGER zur Untersuchung kleiner Substanzmengen vorgeschlagene Apparatur und verwenden reines Pyridin. Das GRIGNARD-Reagens wurde durch einstündiges Kochen im Stickstoffstrom von überschüssigem Jodmethyl befreit, die Substanz im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet und 10 Minuten bei Raumtemperatur, dann 5 Minuten bei 50° und noch 10 Minuten bei 85° reagieren gelassen. Gefunden: je 2 OH-Gruppen für Xanthophyll, Lutein und Zeaxanthin. Für Fucoxanthin sind die Ergebnisse noch nicht endgültig, aber mindestens 4 Hydroxyle dürfen angenommen werden (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105]). Für Viola- und Taraxanthin zeigt die Methode je vier aktive Wasserstoffatome an (KUHN und WINTERSTEIN [154], KUHN und LEDERER [140]; KARRER und MORF [117] konnten im Violaxanthin nur 3 OH-Gruppen nachweisen). Für Bixin vgl. bei FORBÁT (60).

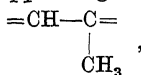
Die Bestimmung der *Methoxylgruppe* wird ohne weiteres nach dem bekannten Verfahren von ZEISEL ausgeführt.

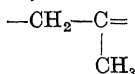
Carboxylgruppen lassen sich durch Titration bestimmen. Crocetin (30 bis 50 mg) wurde in 50 cm³ warmem Aceton gelöst und unter Verwendung von α-Naphtholphtalein als Indicator mit n/40 Natronlauge auf Olivgrün titriert. Nach Zugabe eines Alkaliüberschusses hat man mit 1 Volumen Wasser verdünnt und mit n/40 Schwefelsäure auf Orangegelb zurücktitriert (Aceton und Wasser sind vor Ausführung des Versuches mit dem Indicator und so viel Lauge zu versetzen, daß sie schwach grün erscheinen). — Azafrin ließ sich in alkoholischer Lösung mit 0,01 n-Natronlauge und Thymolblau maßanalytisch bestimmen (KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160] bzw. KUHN, WINTERSTEIN und ROTH [159]).

3. Bestimmung von Methylseitenketten. *Kaliumpermanganat* in Alkali wurde von KUHN, WINTERSTEIN und KARLOVITZ (155) zur Ausarbeitung einer

[1] Die kürzlich veröffentlichte Angabe von SMITH (333), daß Blatt-Carotin nur 10 Doppelbindungen enthalte, ist wahrscheinlich unrichtig (Nachtrag).

analytischen Methode benutzt, die darauf beruht, daß Polyenketten unter passenden Bedingungen vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, während ein seitenständiges Methyl (und das mit ihm verknüpfte C-Atom der Hauptkette) in Form von *Essigsäure* erhalten bleibt. Die Bedeutung des Verfahrens liegt für die Carotinoide darin, daß es die Stellung gerade solcher C-Atome klärt, die von Additionsreaktionen nicht erfaßt werden. Auch zeigt jede Methylgruppe in der Regel einen Isoprenrest als Baustein an. In der Folge hat es sich erwiesen, daß die Oxydation *vorteilhafter mit Chromsäure* durchgeführt wird. So wurden nach dem Permanganatverfahren nur 3, nach der Chromsäuremethode aber 4 Methylseitenketten im Crocetin als Essigsäure erfaßt (KUHN und L'ORSA [142]). Nach KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN (106) verläuft der Permanganatabbau nur glatt bei Gruppierungen wie

$$=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}= \;,$$

während stärker gesättigte Systeme, wie

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=$$

nicht vollständig zu Essigsäure abgebaut werden.

Ausführungsform der Chromsäuremethode nach KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN (106): Die Substanz (0,2 g) wird mit 12 g krystallisiertem Chromtrioxyd, 3 g Kaliumbichromat, 30 cm^3 Wasser und 20 cm^3 84proz. Phosphorsäure auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und die entstandene Essigsäure in CO_2-freiem Luftstrom abdestilliert, bis der Rückstand stark zu schäumen beginnt, in welchem Moment viermal 30 cm^3 Wasser nachgefüllt werden (Gesamtdestillat ca. 150 cm^3). Von der zur Neutralisation der Säure notwendigen 0,1 n-Natronlauge bringt man einen Blindwert von 1,5 cm^3 in Abzug.

Neuerdings wurde von KUHN und L'ORSA (143) der Anwendungsbereich ihres *Chromsäureverfahrens* ausgedehnt und die Methode so vervollkommnet, daß es neben der Essigsäure *auch die übrigen C-Atome quantitativ erfaßt.* Im Verlaufe des Oxydationsversuches wird nämlich das entstandene CO_2 nach Absorption in Kalilauge zur Wägung gebracht, während die aus den Methylseitenketten hervorgegangene Essigsäure abdestilliert und titrimetrisch bestimmt wird. Ist das Molekulargewicht der untersuchten Substanz bekannt, so läßt sich die „*Kohlenstoffbilanz*“ aufstellen: die Summe der in Form von Kohlendioxyd und von Essigsäure ermittelten C-Atome muß nämlich mit der Bruttoformel (also auch mit dem Ergebnis der Elementaranalyse auf trockenem Wege) übereinstimmen, was bei Carotinoiden tatsächlich der Fall ist.

Betreffs Abbildung der Apparatur und ausführliche Arbeitsvorschrift sei auf das Original verwiesen. „Verfahren A“ benutzt schmelzende Chromsäure, „Verfahren B“ 5 n-Chromsäurelösung in Schwefelsäure. Im letzteren Falle läßt sich mit Hilfe der Titration der unverbrauchten Chromsäure auch der H-Gehalt der Ausgangssubstanz berechnen (Gesamtverbrauch an Sauerstoff minus der zur Erzeugung von CO_2 und $CH_3 \cdot COOH$ erforderliche O-Bedarf).

Durch vorsichtige Anwendung der Chromsäure ist es KUHN und BROCKMANN (304) bzw. KUHN und GRUNDMANN (305) gelungen, die ersten Oxydationsprodukte von β-Carotin und von Lycopin zu fassen (S. 1284 und 1294).

4. Isolierung von größeren Spaltstücken im Wege des Permanganatabbaues. KARRER und seine Mitarbeiter haben gezeigt, daß man mit Hilfe von Permanganat unter milden Bedingungen charakteristische Spaltstücke aus dem Polyenmolekül herausschlagen kann, welche wertvolle Fingerzeige für die Aufstellung der Strukturformel bieten. Als Beispiel für die befolgte Arbeitsweise sei zunächst die *Oxydation des Carotins* mit Permanganat nach KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN (106) angeführt:

Eine Lösung von 3 g Carotin in 500 cm^3 reinstem Benzol wurde mit einer Lösung von 25 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser, in dem 40 g calcinierte Soda gelöst waren, 24 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Beim Öffnen der Flasche war starker *Jonongeruch* bemerkbar. Man kochte nun 2 Stunden am Rückfluß, dampfte hierauf das Benzol ab, säuerte die wäßrige Flüssigkeit mit Phosphorsäurelösung (d = 1,7) an und reduzierte den Permanganat- und Braunsteinüberschuß allmählich mit 30proz. Perhydrol. Die entstandene wasserhelle, filtrierte Lösung wurde im Vakuum auf 600 cm^3 konzentriert und mehrmals mit insgesamt 3 l Äther extrahiert. Die auf 1 l eingeengten Extrakte hat man zweimal mit 5 cm^3 konzentrierter Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, um die sauren Abbauprodukte abzutrennen, säuerte den Bicarbonatextrakt mit Salzsäure an und zog wiederholt mit Äther aus. Beim Eindunsten des getrockneten Äthers blieb ein Öl zurück, das sich beim Kochen mit Benzol bis auf Spuren löste. Nach der Konzentration dieser Lösung auf 3 cm^3 begann bald *α,α-Dimethylbernsteinsäure* zu krystallisieren, die sich durch Umkrystallisieren aus Benzol reinigen ließ. Beim Einengen der Benzolmutterlaugen auf 1 cm^3 krystallisierte noch eine kleine Menge dieser Säure. Beim Versetzen des Filtrates mit Petroläther schied sich im Eisschrank nach mehreren Tagen *α,α-Dimethylglutarsäure* ab.

Es sind dies charakteristische Abbauprodukte, deren Bedeutung im Speziellen Teil besprochen wird. — Durch Untersuchungen von KARRER mit mehreren Mitarbeitern wurden bisher die folgenden Spaltstücke festgestellt:

Carotin: Jonon, Dimethylmalonsäure $HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, α,α-Dimethylbernsteinsäure $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ und α,α-Dimethylglutarsäure $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$.

Xanthophyll: Dimethylmalonsäure, α,α-Dimethylbernsteinsäure (keine Dimethylglutarsäure).

Lutein und Zeaxanthin: liefern dieselben Spaltstücke, wie Xanthophyll.

Violaxanthin: Dimethylbernsteinsäure.

Fucoxanthin: Dimethylmalonsäure (keine Dimethylglutarsäure, keine Dimethylbernsteinsäure).

Capsanthin: α,α-Dimethylbernsteinsäure, Dimethylmalonsäure (keine Dimethylglutarsäure).

Man sieht, daß der strukturelle Zusammenhang zwischen allen diesen Carotinoiden ein sehr naher sein muß.

5. Abbau mit Ozon. Das hochungesättigte Polyenmolekül bietet dem Ozon naturgemäß zahlreiche Angriffspunkte, beim Spalten des Ozonids können daher komplizierte Verhältnisse obwalten. Während mit Bixin schon vor längerer Zeit wichtige Ergebnisse erzielt worden sind (Untersuchungen von RINKES [208—214], sowie von VAN HASSELT [70—73]), haben die Carotinoide im engeren Sinne erst jüngst eine Bearbeitung in dieser Richtung erfahren. Aus Lycopin konnten KARRER und BACHMANN (93) das für die Endgruppen charakteristische Aceton fassen, dessen Menge sich auf 80 % der Theorie steigern läßt (KARRER, HELFENSTEIN, PIEPER und WETTSTEIN [103]).

Aus Carotin gelang es, durch Ozonisierung in Eisessig-Suspension bzw. in Tetrachlorkohlenstoff-Eisessig-Lösung neben α,α-Dimethylglutarsäure auch Geronsäure $HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ zu isolieren (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN [106]; vgl. auch KARRER und MORF [116])[1]. Damit in Einklang steht das Ergebnis einer ausführlichen Arbeit von PUMMERER, REBMANN und REINDEL (206), in welcher die Ozonspaltung des Carotins und des β-Jonons vergleichend durchgeführt wird. Ein größerer Teil der Kohlenstoffkette des Carotins ließ sich in Form von zum Teil größeren Spaltstücken isolieren, die alle auch aus Jonon entstehen. An kleineren Spaltstücken wurden Geronsäure und Glyoxal gefaßt. — Zur Ausführung: Das Carotin hat man mit 4proz.

[1] Nach einer neuen Arbeit von KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS (298) liefert α-Carotin weder Geron-, noch Isogeronsäure (Näheres S. 1288).

Ozon in Tetrachlorkohlenstoff behandelt, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und das Ozonid in Eisessig hydriert; bei anderen Versuchen betrug die Ozonkonzentration nur 1,5 % und das Ozonid wurde mit heißem Wasser gespalten.

6. Untersuchung von Farbwachsen. Bei der Prüfung von veresterten Carotinoiden müssen vor allem die alkoholische und die saure Komponente identifiziert werden, dann ist die Aufgabe auf die Untersuchung eines einfachen Polyens zurückgeführt. Noch vor der Hydrolyse, die stets alkalisch vorgenommen wird, kann man wichtige Konstanten des zugrunde liegenden Farbstoffes ermitteln (Doppelbindungen, Bromzahl, Methylseitenketten), was mit Rücksicht auf die erhöhte Löslichkeit des Farbwachses vorteilhaft sein kann. Eine praktische Untersuchungsmethode, namentlich zwecks Bestimmung des Gewichtsverhältnisses Fettsäure: Farbstoff besteht darin, daß man den Ester katalytisch hydriert. So verschwindet das besondere Merkmal des Carotinoids und die gewöhnlichen Methoden der Fettanalyse werden anwendbar. — Die *Verseifung* führt man durch Stehenlassen der Ätherlösung über konzentriertem methyl- oder äthylalkoholischem Kali durch, oder in homogener Lösung, mit Natriumäthylat und 99proz. Äthylalkohol (KUHN und WINTERSTEIN [154]).

7. Ermittlung von Asymmetriezentren im Molekül. Für die Aufklärung des molekularen Baues ist die Messung am Polarimeter von Wichtigkeit, was z. B. aus der Existenz einer rechtsdrehenden und einer inaktiven Carotinart hervorgeht (Näheres S. 1284).

Nachdem D-Licht von Carotinoiden kaum durchgelassen wird, hat man vorgeschlagen, die C-Linie (656,3 $\mu\mu$) aus einem Monochromator als Lichtquelle zu benützen, was für nicht besonders farbkräftige Lösungen ausreicht (ZECHMEISTER und TUZSON [282]). Eine viel stärkere Lichtquelle wurde von KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158) eingeführt, nämlich eine Quarz-Cadmiumlampe von *Siemens & Halske*, welche bei 20 cm Rohrlänge und 10 mm Durchmesser mit 4 Amp. belastet wird. Zwischen der (im Nachbarzimmer) aufgestellten Lampe und dem Spalt des Polarimeters befindet sich eine Cuvette mit Wasser und ein Rotfilter von *Schott & Gen.*, so daß nur monochromatisches Licht von der Wellenlänge 643,85 $\mu\mu$ hindurchtritt. Die Messungen sind sehr genau; als Lösungsmittel sind z. B. Essigester, Benzol oder Chloroform geeignet. Die Werte für $[\alpha]_{Cd}$ liegen um 5—10 % höher als $[\alpha]_C$.

8. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes sei vermerkt, daß außer der üblichen Kryoskopie und Ebullioskopie, sowie der Campher-mikromethode nach RAST, auch das röntgenometrische Verfahren Eingang gefunden hat (Näheres bei HENGSTENBERG und KUHN [79], KUHN und L'ORSA [142]).

Spezieller Teil.

D. Carotinoide im engeren Sinne (mit 40 Kohlenstoffatomen).

In diese Gruppe gehören die Kohlenwasserstoffe Carotin $C_{40}H_{56}$ *und Lycopin* $C_{40}H_{56}$, *ferner die mehrwertigen Alkohole Xanthophyll* $C_{40}H_{56}O_2$, *Lutein* $C_{40}H_{56}O_2$, *Zeaxanthin* $C_{40}H_{56}O_2$, *Violaxanthin* $C_{40}H_{56}O_4$, *Taraxanthin* $C_{40}H_{56}O_4$ *und Fucoxanthin* $C_{40}H_{56}O_6$.

a) Carotin.

(Bruttoformel $C_{40}H_{56}$. Nach neueren Untersuchungen ist Carotin ein Gemisch von α- und β-Carotin; der untenstehende Text bezieht sich zunächst auf Gesamtcarotinpräparate.)

Der Begriff *Carotin* (oder Carot*en*) hat im Verlaufe eines Jahrhunderts manche Wandlungen erfahren. Teils hat man Pigmente so bezeichnet, die keine Kohlenwasserstoffe sind, teils wurde die heute Carotin genannte Verbindung mit anderen Namen belegt. Zieht man

noch in Betracht, daß Farbstoffe nicht selten auf Grund von mikrochemischen Gruppenmerkmalen ohne weiteres als „Carotin“ angesprochen wurden und ferner, daß manche Autoren veränderte, z. B. anoxydierte Präparate in Händen hatten, so ergibt sich die Unmöglichkeit, alle älteren Angaben richtig zu werten. Nur die chemische Analyse führt hier zu einem abschließenden Urteil, der Analyse ist aber die Benennung weit vorausgeeilt. Nach WILLSTÄTTER und MIEG (260) ist Carotin sehr wahrscheinlich identisch mit dem Erythrophyll von BOUGAREL, dem Chrysophyll von E. SCHUNCK und C. A. SCHUNCK, mit dem Xanthocarotin von MOLISCH und vielleicht auch mit dem Etiolin von PRINGSHEIM, aber nicht mit dem Chrysophyll von HARTSEN (vgl. auch bei ESCHER [27], S. 22 sowie bei WILLSTÄTTER und STOLL [262]).

1831 teilte WACKENRODER mit, daß die Wurzel der Mohrrübe (*Daucus carota*) einen, in rubinroten Tafeln krystallisierenden Farbstoff enthält. Die unerwartete Tatsache, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt, wurde von ZEISE festgestellt; sie ist dann mehrfach bezweifelt, viel später von ARNAUD bekräftigt, aber erst von WILLSTÄTTER und MIEG (260) endgültig bewiesen worden. Ihnen verdankt man die richtige Carotinformel $C_{40}H_{56}$, während früher u. a. folgende Symbole benützt wurden: C_5H_8 (ZEISE [1847]), $C_{18}H_{24}O$ (HUSEMANN [1861]), $C_{26}H_{38}$ (ARNAUD [1885—1889]).

Wichtige Untersuchungen beziehen sich auf das physiologisch interessante Vorkommen von Carotin im *Blattgrün* und auf die Identität des Blattcarotins mit dem Pigment der Mohrrübe. Diese Identität wurde von ARNAUD angenommen, der als erster krystallisiertes Carotin aus grünen Blättern in den Händen gehabt hat. Daß außer Carotin noch ein gelbes Pigment im Blatte vorkommt, war schon nach früheren Untersuchungen sehr wahrscheinlich (STOKES, SORBY, BORODIN, MONTEVERDE, TSCHIRCH, TSWETT, SCHUNCK) und ist von WILLSTÄTTER und MIEG (260) einwandfrei bewiesen worden, nämlich durch Isolierung eines zweiten, prächtig krystallisierten Farbstoffes (Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$). Heute ist es bekannt, daß das Blattgrün aus Chlorophyll *a*, Chlorophyll *b*, Carotin und Xanthophyll besteht[1].

Carotingehalt des Pflanzenmaterials. Auf die außerordentliche Verbreitung des Carotins und auf den Nachweis von Polyenpigmenten hat bereits Abschnitt C hingewiesen. Nachstehend seien quantitative Verhältnisse erörtert, namentlich in bezug auf jenes Pflanzenmaterial, das für die praktische Darstellung von krystallisiertem Carotin in Betracht kommt.

a) In der *Mohrrübe*, die außer Carotin keinen anderen Farbstoff in größeren Mengen enthält[2], kann der Gehalt durch einfache Extraktion und Colorimetrie, unter Benützung der S. 1259 erwähnten Bichromatstandarde ermittelt werden. ESCHER (27) fand in den besten Sorten frischer Karotten 0,135—0,023 % Carotin.

b) In der trockenen Fruchthaut von *Capsicum annuum* (Paprika) wurden neben viel Capsanthin colorimetrisch 0,05—0,06 % Carotin bestimmt (vgl. unter „Capsanthin“).

c) Beim Studium des *grünen Blattes* sind WILLSTÄTTER und STOLL (263) zu folgenden Ergebnissen gelangt: Unter normalen Bedingungen beträgt die Verhältniszahl grüne Farbstoffe : gelbe Farbstoffe etwa 3—4. Dieser Quotient variiert verhältnismäßig wenig und auch die absolute Menge der Carotinoide ist nur relativ kleinen Schwankungen unterworfen. Die Summe von Carotin und Xanthophyll beträgt 0,07—0,20 % vom Trockengewicht der Blätter (das

---

[1] Eine ausführlichere historisch-kritische Besprechung s. bei WILLSTÄTTER und STOLL ([262], S. 231); WILLSTÄTTER und MIEG (260); ESCHER ([27], S. 12) sowie bei PALMER ([196], S. 25). Auf die Beziehungen von Blattxanthophyll zum Lutein kommen wir noch zurück.

[2] Nach EULER und NORDENSON (49a) kommt etwas Xanthophyll in der Karotte vor (vgl. auch bei LUBIMENKO [172] sowie bei KYLIN [162]).

sind 0,03—0,07 g pro Quadratmeter Blattfläche), das Mengenverhältnis Carotin : Xanthophyll ist im Lichtblatt rund 0,6 (± 0,1). Auf 1 Mol. Carotin treffen also 1,5—2 Mole Xanthophyll. Im Schattenblatt ist die Verhältniszahl niedriger, rund 0,35. Auch im herbstlichen Laub verschieben sich die Zahlen zugunsten des (teils veränderten) Xanthophylls[1].

Für die absoluten Mengen unter normalen Verhältnissen und für die Größe der Schwankungen enthält Tabelle 6 orientierende Beispiele.

Tabelle 6. Gehalt der Blätter an den grünen und gelben Farbstoffen. (Kurzer Auszug aus der Tabelle bei WILLSTÄTTER und STOLL [262], S. 112; ergänzende Erläuterungen vgl. im Original).

Pflanze	Lebensbedingungen	Mengen (in g) in 1 kg trockener Blätter			
		Gesamtchlorophyll	Carotin	Xanthophyll	Summe der Carotinoide
Sambucus nigra	Lichtblatt	7,98	0,52	0,95	1,47
„ „	Schattenblatt	11,79	0,38	1,18	1,56
Aesculus hippocastanum . . .	Lichtblatt	9,58	0,82	1,25	2,07
„ „ . . .	Schattenblatt	11,66	0,37	1,11	1,48
Platanus acerifolia	Lichtblatt	6,82	0,33	0,73	1,06
„ „	Schattenblatt	11,15	0,51	1,25	1,76

Bestimmung von Carotin und Xanthophyll in grünen Pflanzenteilen. Eine von WILLSTÄTTER und STOLL (262, besonders S. 99) ausgearbeitete Methode ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung der 4 Chloroplastenfarbstoffe. Nachstehend wird der auf die Carotinoide bezügliche Teil des Verfahrens wiedergegeben und ansonsten auf den Abschnitt „Chlorophyll" verwiesen. Die Arbeitsweise ist auf beliebige Pflanzenteile übertragbar; in Abwesenheit von Chlorophyll gestaltet sie sich natürlich einfacher.

40 g frische Blätter, deren Trockengehalt in einem besonderen Versuch bestimmt wird, werden zur teilweisen Entfernung von Begleitstoffen mit 50 cm³ 40proz. Aceton übergossen und mit 100 g Quarzsand in einer innen rauhen Reibschale von 25 cm³ Durchmesser rasch zerrieben. Wenn außer chlorophyllfreien Nerventeilen keine gröberen Blattbestandteile mehr zu erkennen sind, übergießt man den ziemlich trockenen Brei nochmals mit 100 cm³ 30proz. Aceton und saugt nach kurzem Anrühren auf der Nutsche durch eine dünne Talkschicht. Dann wird mit 30proz. Aceton (z. B. 100—200 cm³) nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Zerkleinern und Vorextraktion erfordern $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde.

Nun folgt das vollständige Herauslösen der Farbstoffe mit reinem Aceton (insgesamt 400—600 cm³), dem man gegen Ende 5—10% Wasser beimischt. Man saugt das wäßrige Aceton gut ab, maceriert einige Minuten lang mit reinem Aceton, unter Auflockern mit dem Spatel, saugt scharf ab und wiederholt diese Operationen, bis das Lösungsmittel selbst bei längerer Einwirkung farblos abläuft und auch die gröberen Blattbestandteile entfärbt sind. Der grüne Extrakt wird in Anteilen von 100—200 cm³, wie man sie bei dem Ausziehen nacheinander erhält, in 200—250 cm³ Äther gegossen und das Aceton mit destilliertem Wasser größtenteils herausgewaschen. Die Entfernung des Acetons wird, wenn alles Chlorophyll gesammelt ist, vervollständigt. Zur Vermeidung von Emulsionen schwenke man dabei vorsichtig um und lasse am Ende das Wasser ohne zu schwenken an der Wand des Scheidetrichters hinunterfließen. Die mit Natriumsulfat

[1] SJÖBERG (224) gibt an, daß in einzelnen Fällen das Xanthophyll rascher verschwindet. — Dortselbst findet man auch quantitative Angaben über die Bildung von Carotin und Xanthophyll unter dem Einfluß von künstlicher Beleuchtung. — Veresterung des Xanthophylls im Herbstblatt, nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1246.

getrocknete und filtrierte Lösung wird mit Äther auf genau 200 cm³ verdünnt und die Hälfte zur Bestimmung der Chlorophylle (s. dort), die andere Hälfte zur *Bestimmung von Carotin und Xanthophyll* wie folgt verwendet:

Man schüttelt mit 2 cm³ konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge zuerst kräftig mit der Hand, dann $^1/_2$ Stunde lang an der Maschine. Nach einigem Stehen ist der Äther gewöhnlich rein gelb, zeigt er aber noch rote Fluorescenz, so schüttelt man weiter und setzt nötigenfalls noch etwas Lauge zu. Nach vollständiger Verseifung des Chlorophylls wird die ätherische Lösung von Kaliumsalz in einen kleinen Scheidetrichter abgegossen und unter Umschwenken mit etwas Äther nachgewaschen. Das genügt nicht zur Extraktion des Xanthophylls. Man setzt daher nochmals 30 cm³ Äther zum sirupösen Chlorophyllinsalz, dann unter Umschütteln nach und nach Wasser und wartet, bis sich die Emulsion im Scheidetrichter getrennt hat. (Zur Kontrolle soll die alkalische Flüssigkeit ein zweites Mal mit Äther geschüttelt werden, der dabei gewöhnlich farblos bleibt.)

Die sodann vereinigten ätherischen Lösungen werden mit Wasser gewaschen, dem man etwas methylalkoholische Kalilauge zusetzt und schließlich zweimal mit reinem Wasser. Dann wird im Helmkolben der Äther im Vakuum, bei gewöhnlicher Temperatur auf wenige Kubikzentimeter abgedampft, der Rückstand mit 80 cm³ Petroläther in einen Scheidetrichter gebracht und das Kölbchen mit etwas Äther nachgespült. Für die *Trennung von Carotin und Xanthophyll* schüttelt man nacheinander mit 100 cm³ 85proz., mit 100 cm³ 90proz. und zweimal mit je 50 cm³ 92proz. Methylalkohol. (Der letzte Auszug ist meistens farblos, andernfalls ist die Extraktion mit dem 92proz. Methylalkohol zu wiederholen.)

Nun befindet sich das Carotin im Petroläther, das Xanthophyll im wäßrigen Holzgeist. Die letztere Lösung wird mit 130 cm³ Äther vermischt und der Farbstoff durch langsamen Zusatz von Wasser in Äther übergeführt. Diese Xanthophyllösung (und ebenso die petrolätherische des Carotins) befreit man durch zweimaliges Waschen mit Wasser vom Holzgeist, läßt sie durch trockene Filter in zwei 100-cm³-Meßkolben laufen und versetzt sie bis zur Klärung mit einigen Tropfen absoluten Alkohols. Endlich wird bis zur Marke aufgefüllt und der colorimetrische Vergleich mit 0,2 proz. Bichromatlösung vorgenommen (S. 1259).

Mikrochemische Bestimmung nach Kuhn und Brockmann (135): S. 1263.

Gewinnung von Carotin. Krystallisiertes Carotin läßt sich in größeren Mengen (gramm- und dekagrammweise) vorteilhaft aus folgenden Rohmaterialien isolieren:

1. Aus frischen oder getrockneten Mohrrüben (*Daucus carota*).
2. Aus grünen Blättern bei gleichzeitiger Xanthophyllgewinnung, und zwar:
   a) aus Brennesseln (*Urtica*), als Nebenprodukt von Chlorophyll, auch ohne Isolierung des letzteren,
   b) aus *Heracleum*-Blättern, als Nebenprodukt des „krystallisierten Chlorophylls",
   c) aus Brennesseln, als Nebenprodukt von Chlorophyllinkalium[1].
3. Aus der reifen Fruchthaut des *Capsicum annuum* (Paprika), als Nebenprodukt der Capsanthingewinnung, eventuell für sich allein.
4. Aus Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*).

Nur die Mohrrübe enthält das Carotin als (praktisch) einzigen Farbstoff, demgemäß gilt auch die Gewinnung aus *Daucus* als einfach und billig. Allerdings ist gutes Ausgangsmaterial nur zu einer bestimmten Jahreszeit erhältlich; auch ist die Rübe voluminös und schrumpft beim Trocknen auf etwa $^1/_9$ Gewichtsteil oder noch mehr zusammen. Trockenes Karottenpulver kann zwar gelegentlich

[1] Einzelheiten der unter b und c erwähnten Verfahren können bei Willstätter und Stoll ([262], S. 199, 238 und 240) nachgelesen werden.

im Handel bezogen werden, es enthält aber nicht selten nur mehr wenig Farbstoff. Die unter 2 angeführten Verfahren bieten den Vorteil, daß gleichzeitig auch Xanthophyll in guter Ausbeute gewonnen wird. Verfahren 3 ist verwickelter als die Aufarbeitung des *Daucus*, doch ist das Ausgangsmaterial leichter zu handhaben als die voluminöse Mohrrübe.

Es sei betont, daß die Isolierung des gesamten, colorimetrisch bestimmbaren Carotins auf keinem Wege gelingt und daß die folgenden Ausbeuten schwer zu übertreffen sind:

Aus 1 kg Karotten (selbst getrocknet): 1 g Carotin (ESCHER [27]); aus frischem Material etwa 0,1 g.

Aus 1 kg Brennesselmehl (trocken), nach 2a: 0,15—0,2 g Carotin, nebst 0,4—0,7 g Xanthophyll (WILLSTÄTTER und STOLL [262]).

Aus 1 kg Paprikafruchthaut (trocken): 0,3 g Carotin, nebst 1,5—2 g Capsanthin. Ausbeute ca. 50 % (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [268]).

1. Isolierung von Carotin aus der Mohrrübe nach WILLSTÄTTER und ESCHER (257) (in Einzelheiten ergänzt durch Privatmitteilung von H. H. ESCHER).

Karotten, die in der Mitte möglichst rot sein sollen, werden mit Hilfe einer Fleischhackmaschine zerteilt, wobei man nicht allzu viel Saft abpressen soll. Die Schnitzeln trocknet man dann bei 40—60^0 (nicht höher!) und erhält im Laufe von 2—3 Tagen aus je 10 kg etwa 1 kg gedörrte Späne, die nicht klebend, sondern dürr krachend, nicht rot, sondern braun sind. Sie werden gemahlen und eventuell colorimetrisch geprüft.

Die Extraktion erfolgt mit insgesamt 3 l Petroläther (Siedepunkt bis 70^0) auf 1 kg Droge. Es wird entweder perkoliert oder in Pulverflaschen mehrmals geschüttelt und einen halben Tag stehen gelassen, bis das Material erschöpft ist. Die vereinigten filtrierten Auszüge dampft man im Vakuum, am Wasserbade bei 30—40^0 bis auf 100—200 cm^3 ein und setzt ca. 100 cm^3 Schwefelkohlenstoff zu. Nun wird das Carotin mit insgesamt dem 3—6fachen Volumen (z. B. mit 1 l) absoluten Alkohol gefällt: Man setzt den Weingeist alle 2—5 Minuten in kleinen Portionen zu (wodurch sich zuerst nur wachsartige Substanzen ausscheiden), schwenkt um, hält einen Leinwandfilter bereit, filtriert aber noch nicht, sondern wartet. Erst wenn die ersten, prächtig reflektierenden Carotintäfelchen erschienen, wird vom Wachs rasch abfiltriert und nach Zufügen des übriggebliebenen Alkohols über Nacht im Eisschrank, unter Kohlendioxyd stehengelassen. Ein Blick in das Mikroskop orientiert über etwaige farblose Begleiter.

Das abgesaugte Rohcarotin wird in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Alkohol gefällt und aus Petroläther umkrystallisiert. Zweckmäßig extrahiert man dabei zunächst mit 20—30 cm^3 Petroläther bei 50—60^0 und verwirft die wachshaltige Lösung. Der zurückgebliebene Farbstoff wird dann von einer größeren Menge des warmen Lösungsmittels aufgenommen und durch Stehen im Eisschrank auskrystallisiert. Man trocknet das Präparat im Kohlensäure-Vakuumexsiccator (vgl. S. 1268) und bewahrt es in eingeschmolzenen Röhrchen, unter Kohlendioxyd im Dunkeln auf.

Nach KUHN und LEDERER (139) unterwirft man die getrockneten und vermahlenen Karottenschnitzel (10 kg) zunächst einer Vorextraktion mit 15 l Methanol und zieht den Rückstand durch Schütteln mit 15 l Petroläther aus. Der erste Extrakt liefert beim Einengen im CO_2-Strom auf $^1/_{10}$ Volumen 3 g Carotin, das in heißem Benzin gelöst, von einem farblosen Begleiter filtriert, mit Methanol gefällt und viermal durch Lösen in warmem Benzol und vorsichtigen Zusatz von warmem Methylalkohol umkrystallisiert wird.

Für die Isolierung aus Karotten vgl. auch die Angaben von HOLMES und LEICESTER (295).

2. Isolierung von Carotin und Xanthophyll als Nebenprodukte des Chlorophylls nach WILLSTÄTTER und STOLL (262), S. 133 u. 237.

2 kg Brennesselmehl werden mit insgesamt 6—6,4 l 80volumproz. Aceton extrahiert und der Farbstoff mit Hilfe von viel Wasser in 4 l Petroläther übergeführt, sodann die Lösung zweimal mit dem 80proz. Aceton entmischt und durch vorsichtiges Waschen mit 4 · 0,5 l Wasser vom Aceton größtenteils befreit (die genaue Ausführung dieser Operationen möge im Abschnitt „Chlorophyll“ nachgelesen werden). Der petrolätherischen Lösung, die alle vier Blattfarbstoffe enthält, wird durch dreimaliges Ausschütteln mit je 2 l 80proz. Holzgeist das Xanthophyll entzogen. Nach Trennung der beiden Schichten liegen also vor:

Im Petroläther: Carotin, Chlorophyll

Durch etwa viermaliges Waschen der petrolätherischen Lösung (3,6 l) mit je 2 l Wasser werden die letzten Anteile von Methylalkohol und Aceton entfernt. Dabei trübt sich der Petroläther und Chlorophyll fällt aus. Die Suspension wird mit etwas geglühtem Natriumsulfat und mit 150 g Talk geschüttelt und durch eine Schicht von 50 g Talk unter zeitweiligem Rühren abgesaugt

Niederschlag: Chlorophyll (im Talk)

Für die weitere Verarbeitung vgl. im Original

Filtrat: Carotin (+ etwas Chlorophyll)

Man engt bei 40⁰, im Vakuum möglichst weit ein und vermischt den öligen Rückstand mit 300 cm³ 95proz. Alkohol. Das Carotin beginnt sogleich in stahlblau glänzenden Rhomboedern auszukrystallisieren, und die Ausscheidung wird beim Stehen in der Kälte vollständig. Ein etwa beigemischtes farbloses Nebenprodukt läßt sich durch Zusatz von 200—300 cm³ Petroläther rasch in Lösung bringen. Das *Carotin* wird sofort filtriert und mit einem Gemisch von 2 Vol. Petroläther und 1 Vol. Alkohol ausgewaschen. Ausbeute: 0,25 g Carotin (aus 2 kg Brennesselmehl)[1]

Im verd. Methylalkohol: Xanthophyll (+ Spur Chlorophyll b)

Man extrahiert durch Vermischen mit Äther (im ganzen mit 4—5 l) und Verdünnen mit Wasser. Etwas mitgegangenes Chlorophyll b wird durch Schütteln mit 30—50 cm³ konzentriertem methylalkoholischem Kali verseift. Nach Wiederkehr der grünen Farbe läßt sich das Chlorophyllin durch mehrmaliges Ausziehen mit Wasser entfernen. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet, im Wasserbad auf ca. 30 cm³ abgedampft und mit 200 bis 300 cm³ Methylalkohol vermischt. Man verjagt den Rest des Äthers durch etwas weiteres Einengen und filtriert die heiße holzgeistige Lösung. Beim Erkalten krystallisiert *Xanthophyll* in Täfelchen von starkem Oberflächenglanz aus. Setzt man, um die Abscheidung vollständig zu machen, etwas Wasser hinzu, so bilden sich radial angeordnete Aggregate, die sich beim Stehen in die Blätter verwandeln. Ausbeute: 0,8 g Xanthophyll (aus 2 kg Blattmehl)

3. Isolierung von Carotin aus der Paprikafruchthaut, als Nebenprodukt von Capsanthin. 5 kg entkörnte, bei 40⁰ getrocknete und gemahlene Fruchthaut werden in drei Portionen mit Petroläther perkoliert, der Extrakt in Gegenwart von Äther mit 30proz. methylalkoholischem Kali behandelt und das Capsanthin größtenteils ausgefällt (Näheres vgl. S. 1320). Es resultiert ein noch capsanthinhaltiges, petrolätherisches Filtrat (etwa 6 l), das folgend auf Carotin verarbeitet wird (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [268]):

Man dampft im Vakuum auf das halbe Volumen ein und schüttelt mit 0,4 l des methylalkoholischen Kalis 1 Tag an der Maschine. Hierauf wird die tiefrote Lauge abgelassen, die gewaschene Oberschicht von etwas auskrystallisiertem Capsanthin filtriert und die alkalische Behandlung wiederholt. Von neuem geht Farbstoff in die Lauge über, wenn auch weniger als vorher. Die nur mehr Spuren von Capsanthin enthaltende petrolätherische Schicht hat ihr Aussehen gänzlich verändert, indem die rötliche Farbe einer grünlichgelben Nuance gewichen ist.

Die Lösung wird so lange ausgewaschen, bis das Wasser neutral bleibt und beim Schütteln nicht schäumt. Nun fügt man 0,5 Volumen Alkohol zu, hierauf vorsichtig Wasser, gerade bis sich die Schichten trennen. Nach Ablassen der weingeistigen Flüssigkeit soll diese Entmischung etwa fünfmal

[1] Bei der für die Isolierung des Chlorophylls geeigneten Extraktion des Pflanzenmehles mit 80proz. Aceton bleibt etwas von den gelben Pigmenten, namentlich *Carotin*, in der Blattsubstanz zurück. Um Carotin vollständig zu extrahieren, wendet man etwas mehr vom wäßrigen Aceton als angegeben an, oder man extrahiert das ausgezogene Mehl im Perkolator weiter mit Petroläther. Aus derselben Charge von 2 kg Brennesseln konnten WILLSTÄTTER und STOLL (262) weitere 0,1 g reines Carotin gewinnen.

wiederholt werden, bis die Unterschicht fast farblos bleibt. Der Petroläther ist nun typisch carotinartig gefärbt und wird nach Wegwaschen des Alkoholgehaltes mit Natriumsulfat getrocknet, sodann im Vakuum bei 35°, unter schwachem Durchperlen von Kohlendioxyd, bis zu 0,2 l abgedampft. Auf Zusatz von 1 l absolutem Alkohol setzt das, für Carotin typische Flimmern ein: metallisch glänzende Täfelchen erfüllen bald die dunkle Flüssigkeit. Man saugt erst ab, nachdem der Kolben 1—2 Tage lang im Eisschrank, unter CO_2 verweilte. Die mit absolutem Alkohol gewaschene, sehr reine Substanz (z. B. 1,55 g) entspricht einer Ausbeute von ca. 0,3 g Carotin aus 1 kg Fruchthaut. Beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff + Alkohol geht die Menge auf etwa 1,35 g zurück.

Wird auf die Isolierung des Capsanthins verzichtet, so gestaltet sich die Carotingewinnung viel einfacher. Man schüttelt dann das petrolätherische Rohperkolat der Fruchthaut 1 Tag lang mit dem Alkali und befolgt anschließend die obige Vorschrift (Auswaschen, Alkoholzusatz usw.).

4. *Isolierung von Carotin aus den Vogelbeeren* (*Sorbus aucuparia*), nach Kuhn und Lederer (139). 50 kg frische Beeren blieben 14 Tage unter Methanol stehen, wobei fast nur Anthocyan in Lösung ging. Die abgepreßten Beeren extrahierte man dreimal mit je 6 l Aceton. Nach Überführen des Carotins in Petroläther wurde verseift, mit 90proz. Methanol ausgeschüttelt, nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat stark eingeengt und das Carotin mit Methanol gefällt (0,15 g).

Kommen *Carotin und Lycopin gemeinsam im Gewebe vor*, so gelingt die präparative Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten in Petroläther. Als Beispiel kann die Aufarbeitung der reifen Wassermelone (*Cucumis citrullus*) dienen (Zechmeister und Tuzson [284] isolierten 0,07 g Carotin aus 100 kg Fruchtfleisch). Winterstein und Ehrenberg (311) nehmen die Trennung mit Hilfe von Trichloräthylen und Alkohol vor (Aufarbeitung der *Convallaria*-Beere).

Mikrochemische Trennung nach Kuhn und Brockmann (135) S. 1263.

Beschreibung von Carotin (vgl. vor allem Willstätter und Mieg [260], Willstätter und Escher [257], sowie Escher [27]. Die Eigenschaften von Gesamt-Carotinpräparaten sind etwas schwankend, je nach dem Mengenverhältnis von α- und β-Carotin [S. 1284]).

Carotin besitzt, namentlich in reinerem Zustande, ein bedeutendes Krystallisiervermögen und zeigt typische Formen. Makroskopisch betrachtet, stellt es ein dunkel-kupferrotes bzw. zinnoberähnliches, oft aus größeren Tafeln bestehendes und prachtvoll metallisch glänzendes, geruchloses Krystallpulver dar, von hart wachsähnlicher Konsistenz, das an Xanthophyll erinnert. Die Ähnlichkeit verschwindet jedoch unter dem Mikroskop, wo man bei einiger Übung unmöglich die beiden Pigmente verwechseln kann. Carotin zeigt in der Durchsicht eine leuchtend orangerote Farbe, dicke Stücke sind orange-purpurfarbig; Xanthophyll ist dagegen gelb, nur an den Kreuzungsstellen von mehreren Krystallen orangerot und nur dort carotinähnlich (vgl. die farbigen Abbildungen bei Escher [27]).

Carotin krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol in Rhomboedern oder auch in charakteristischen, teils sternförmig gruppierten schleifsteinartigen Gebilden (Abb. 54/55, S. 1345/46). Petroläther scheidet es in fast quadratischen, oft eingekerbten Tafeln von lebhaftem Oberflächenglanz ab, der bald kupfrig, bald mehr stahlblau erscheint. Aus Äther erhält man häufig eingekerbte, vierseitige Blättchen. — Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff + Weingeist enthalten $^1/_2$—$^2/_3$ Mole Krystallalkohol. Für die Elementaranalyse krystallisiert man am besten (eventuell wiederholt) aus diesem Gemisch, schließlich aber aus niedrig siedendem Petroläther um, der nicht als Krystallflüssigkeit aufgenommen wird. Auch Benzol + Methanol ist sehr geeignet.

Das Präparat schmilzt bei 172—174° (korr.), der Schmelzpunkt ist etwas von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig). Tiefere Schmelzpunkte können auf begonnene Autoxydation hindeuten, die sich aber, wenn nicht weit fortgeschritten, durch Umkrystallisieren beheben läßt. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gereinigt, zeigt Carotin den Schmelzpunkt 183—184° (korr., vgl. EULER, KARRER und RYDBOM [48])[1]. JAVILLIER und EMERIQUE (87) steigerten den Schmelzpunkt bis zu 184—185° durch Eintropfen der Schwefelkohlenstofflösung in siedenden Methylalkohol und fünfmalige Wiederholung dieses Verfahrens im Stickstoffstrom.

Die *Löslichkeit* ist nach WILLSTÄTTER und MIEG (260) grundsätzlich unterscheidend vom Xanthophyll. In Schwefelkohlenstoff: spielend leicht, in Chloroform: sehr leicht, in Benzol: ziemlich leicht, in Äther: mäßig (1 g in 0,9 l beim Kochen), in niedrig siedendem Petroläther: 1 g in 1,5 l kochend, in der Kälte noch viel schwieriger. Siedender absoluter Alkohol löst spärlich, kalter Alkohol fast gar nicht (nach SCHERTZ [221] immerhin 0,0155 g pro Liter bei 25°). Unreine Präparate sind leichter löslich.

Versetzt man die petrolätherische (oder die Schwefelkohlenstoff-) Lösung mit Methylalkohol, der wenig Wasser enthält (z. B. mit 90proz. Holzgeist), so bleibt die methylalkoholische Schicht farblos, während sich Xanthophyll gerade entgegengesetzt verhält (vgl. S. 1261: Entmischungsmethoden).

Die Farbe der verdünnten Carotinlösungen ist in den meisten Solventien intensiv gelb, wäßrigen Bichromatlösungen in der Nuance ähnlich. Konzentriertere Lösungen sind tief orangefarbig. Schwefelkohlenstoff löst mit roter Farbe und die kaltgesättigte Lösung hinterläßt auf Filtrierpapier einen orangeroten Fleck, während der Xanthophyllfleck gelb ist, der Lycopinfleck fleischrot bis schokoladenbraun (farbige Abbildungen bei ESCHER [27]). Carotinlösungen tingieren je nach dem Medium verschiedenartig: in Äther grünlichgelb, in Chloroform bräunlichgelb, in CS_2 rötlichbraun.

Aus petrolätherischer Lösung wird Carotin (im Gegensatz zu Xanthophyll) durch trockenes Calciumcarbonat nicht absorbiert (TSWETT [240, 241]). Neuere Absorptionsversuche: EULER und GARD (38). Quantitative Mikromethoden nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1263.

In Fett ist Carotin löslich; diese Eigenschaft ist in der histologischen Praxis zur Färbung von Fettgewebe und von degenerativen Fetteinlagerungen empfohlen worden (GALESESCO und BRATIANO [61]).

Nach FODOR und SCHOENFELD (59) lassen sich kolloidale Carotinlösungen in Wasser herstellen. Carotinsole zeigen die Erscheinung der Strömungsdoppelbrechung (EULER, HELLSTRÖM und KLUSSMANN [41]).

Colorimetrische Bestimmung: S. 1259.

Spektrum. Die für Carotin typische Absorptionskurve wurde bereits S. 1258 abgedruckt, hier sei auf die einfache spektroskopische Beobachtung Bezug genommen. Bei geeigneter Verdünnung (5 mg in 1 l Alkohol bzw. Schwefelkohlenstoff) erblickt man das auf Abb. 53, S. 1344 wiedergegebene Bild: zwei Bänder in Blau und Indigoblau; das erste Band ist etwas breiter als der Abstand zwischen den beiden. Die Endabsorption setzt fast bei Beginn von Violett ein. Die Grenzen sind ziemlich verschwommen, was die Abweichungen zwischen verschiedenen Angaben teilweise erklärt; teils spielt auch das schwankende Mengenverhältnis von α- und β-Carotin mit (vgl. S. 1284), evtl.

[1] Die erwähnten Unterschiede im Schmelzpunkt beruhen auf der *zusammengesetzten* Natur des Carotins; vgl. S. 1284. — Zur Darstellung von hochschmelzenden Präparaten ist Umkrystallisieren aus 20 Teilen Pyridin sehr geeignet (ROSENHEIM und STARLING [215]).

auch die Anwesenheit von kleinen Mengen von noch undefinierten Carotinarten (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7. Spektrum von Carotinpräparaten (5 mg in 1 l Lösung).

Lösungsmittel	Schichtdicke (mm)	Band	aus Daucus (Escher [27]) μμ	aus Blättern (Willstätter-Stoll [262]). μμ	aus Capsicum (Zechmeister-Cholnoky [268]). μμ
Alkohol		I.		492——478	494——477
		II.		459——446	461——446
	10	I.		492—476	492—476
		II.		459—445	460—446
Schwefelkohlenstoff	10	I.	525——511,5	524 · · · 510	524 · · · 510
		II.	488,5—475	489—475	492—475
	20	I.	533——507,5 . . .	525——508	525,5——509
		II.	489—472 · · ·	490—474	492—476

— bzw. —— und . . . bedeuten starke bzw. schwache und sehr schwache Absorption.
Reproduktionen von Ultraviolettspektren: Bilger (5), Kawakami (300).

Farbreaktionen. Carotin gibt die S. 1256 erwähnten allgemeinen Polyenreaktionen. Ansonsten sei auf Tabelle 8 verwiesen (S. 1283).

Die *Vitamin-A-Wirkung* des Carotins wurde bereits auf S. 1250 besprochen.

Umwandlungen und Derivate.

Carotin besitzt den Charakter eines stark ungesättigten Kohlenwasserstoffes, mit einem langen konjugierten Doppelbindungssystem. Es zeigt weder saure noch basische Eigenschaften.

Durch *Bestrahlung* mit ultraviolettem Licht oder mit weichen Röntgenstrahlen werden Carotinlösungen entfärbt (Bilger [5]).

Autoxydation (Willstätter und Escher [257]; vgl. auch S. 1268). Die Krystalle des Carotins bleichen an der Luft allmählich aus, unter Bindung von Sauerstoff und Zunahme des Gewichtes; dabei tritt ein schwacher Geruch nach Veilchenwurzeln auf (Jonon). Der Angriff setzt auf reine Präparate sehr gelinde ein (vgl. bei Euler, Karrer und Rydbom [48]), um dann mit steigender Geschwindigkeit (autokatalytisch?) zu verlaufen. Hochgereinigte Präparate der Autoren zeigten bis zu 10 Tagen keine Gewichtszunahme; Präparate von Willstätter und Escher (257) haben in den ersten 5 Tagen z. B. 0,3 % O, in einem gleich langen späteren Zeitintervall (15.—20. Tag) aber 16 % aufgenommen. An freier Luft beansprucht der Vorgang oft Monate. Endverbrauch: 34—35 Gew.-% Sauerstoff, entsprechend 11—12 O-Atomen. Neben der Addition läuft eine Abspaltung von flüchtiger organischer Substanz, darunter Kohlendioxyd, das mit Hilfe von Barytwasser nachweisbar ist (H. H. Escher, Privatmitteilung). — Das Endprodukt ist weiß, amorph, leicht in Alkohol, schwer in Petroläther löslich.

Auch die Oxydation mit *Sauerstoff in CCl_4-Lösung* bewirkt weitgehenden Abbau (Pummerer, Rebmann und Reindel [206]).

Prüfung von Carotinpräparaten auf Autoxydationsprodukte: S. 1267.

Über Additionsvorgänge im allgemeinen s. auch Tabelle 5, S. 1271.

Katalytische Hydrierung (Zechmeister, Cholnoky und Vrabély [279]). Die Aufnahme von 22 H-Atomen verläuft glatt (Beispiel: 0,6 g Farbstoff, 250 cm³ Cyclohexan, 1 g Platin, Dauer $^1/_2$ Stunde). Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt *Perhydrocarotin* $C_{40}H_{78}$, das farblos, leichter löslich und viel niedriger schmelzend ist, als Carotin selbst. Das Rohprodukt bildet eine weiße, durchscheinende Masse, die erstarrt und wie getropftes Paraffin aussieht; es lassen sich daraus in mäßiger Ausbeute Nädelchen gewinnen. Der Perhydrokörper ist gesättigt, die Blaufärbung mit Schwefelsäure bleibt aus. — *Dihydrocarotin* $C_{40}H_{58}$ (ölig, hellgelb) entsteht unter der Einwirkung von Aluminiumamalgam (Smith [227]) und gab beim oxydativen Abbau nur α,α-Dimethyl-glutarsäure (Karrer und Morf [116]).

Tabelle 8. Vergleich einiger Farbenreaktionen von Carotin und Xanthophyll.

Ansatz bzw. Reagens	Carotin	Xanthophyll
Chloroformlösung (1—2 mg in 2 cm^3) + konz. H_2SO_4	Unterschicht grün, dann sogleich blau	dem Carotin ähnlich
2 cm^3 Farbstofflösung + wenige Tropfen Acetanhydrid, mit 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet	Säure dunkelblau, Chloroform fast farblos	wie Carotin
2 cm^3 Lösung in $CHCl_3$ + 1 Tropfen rauch. HNO_3	sofort blau, dann grün, schließlich farbschwach (schmutziggelblich)	dem Carotin ähnlich; grüne Phase etwas stärker
2—3 mg Krystalle + ebensoviele cm^3 95proz. Ameisensäure	kalt und kochend unlöslich; die Säure bleibt fast farblos, beim Kochen kaum stahlblau	von Carotin völlig verschieden: kalt löslich mit saftgrüner Farbe, grün tingierend (beständig)
Chloressigsäure (geschmolzen)	schwer löslich, schwach grünlichbraun, kaum tingierend	besser löslich mit saftgrüner Farbe, Tinktion mattgrünlich
Dichloressigsäure	kalt nach 1—2 Minuten violettstichig blaue Lösung	kalt löslich (schön saftgrün tingierend); erhitzt: smaragdgrün, dann dunkelblau, schließlich schmutzig violettstichig
Trichloressigsäure (geschmolzen)	kalt sofort dunkelblau, erhitzt violetter und viel farbschwächer	dem Carotin ähnlich
Trichloressigsäure (ca. 0,3 g in 1 cm^3 Chloroform) + 2 mg Farbstoff	gelb, in tintenstift-ähnliches Blau übergehend	grünlichgelb, dann olivgrün, bläulichgrün (als ein Parallelansatz mit Carotin schon längst blau ist), schließlich graublau
Konzentrierter methylalkoholischer Chlorwasserstoff	kein Farbumschlag	Farbumschlag in Grün (besonders in der Wärme)
Arsentrichlorid	rot, dann blau (sehr rasch)	bräunlichrot, dann blau (sehr rasch)
Antimontrichlorid[1]	tief dunkelblau	tief dunkelblau
Antimontrichlorid (in Chloroform) + 1—2 mg Farbstoff auf 2 cm^3 Reagens[1]	bräunlich, sofort dunkelblau, dann violettstichig (recht beständig)	saftgrün, rasch abgeblaßt, dann grünlichblau und tieftintenblau (beständig)
Zinntetrachlorid (geschmolzen)	in der Wärme blau, violettblau, dann violett	fast unlöslich; Krystalle dunkelblau bis schwarz angefärbt
Phosphortrichlorid	tief tintenblau	wie Carotin

Mit *Benzopersäure* sind acht Doppelbindungen des Carotins nachweisbar (PUMMERER und REBMANN [204]). — *Carotin und Halogene.* In unverdünntem *Brom* löst sich Carotin schon bei Eiskälte; bei Raumtemperatur entweicht Bromwasserstoff und es läßt sich eine spröde, weiße Masse ($C_{40}H_{36}Br_{22}$) isolieren (WILL-

[1] Näheres vgl. bei EULER, KARRER und RYDBOM (48, 49); eine feste, tiefblaue Additionsverbindung ist von EULER und WILLSTÄDT (53) isoliert worden. S. auch KARRER, EULER und SCHÖPP (297) sowie EULER und KARRER (292).

STÄTTER und ESCHER [257]). Brom in Chloroform wirkt milder ein. Zunächst entweicht kein Bromwasserstoff und man kann die rein addierte Brommenge ($8\, Br_2$) maßanalytisch bestimmen (ZECHMEISTER und TUZSON [282]). — *Chlorjod* erfaßt alle 11 Doppelbindungen (S. 1270: PUMMERER und REBMANN [204]). — *Carotindijodid* $C_{40}H_{56}J_2$. WILLSTÄTTER und MIEG (260) tropften ein Drittel des Farbstoffgewichtes an Jod (in Äther) zu einer ätherischen Carotinlösung. Die Farbe vertiefte sich und das Jodid krystallisierte im Verlaufe 1 Tages aus. Kupfrig glänzende Spieße und Prismen, zu Rosetten gruppiert. Das Pulver ist dunkelviolett, in der mikroskopischen Durchsicht erscheinen die Krystalle hell-blaugrau. Kein scharfer Schmelzpunkt. Carotindijodid besitzt Vitamin-A-Eigenschaften (EULER, KARRER und RYDBOM [48]). — Unter abgeänderten Bedingungen läßt sich auch ein Trijodid $C_{40}H_{56}J_3$ gewinnen (WILLSTÄTTER und ESCHER [257], ESCHER [27]). Vgl. hierzu die neue Arbeit von KUHN und LEDERER (306), in der u. a. ein Tetrajodid beschrieben wird. — Über ein *Oxycarotin* und ein *Carotinon* vgl. bei KUHN und BROCKMANN (304).

Uneinheitlichkeit des Pflanzencarotins. Existenz von α- und β-Carotin. Nachdem über die optische Aktivität bzw. Inaktivität des Carotins einander wiedersprechende Angaben in die Literatur gelangten, fand die auch für die Konstitutionsformel wichtige Frage eine präparative Entscheidung von KUHN und LEDERER (138, 139, 141) bzw. KUHN und BROCKMANN (133, 134), ferner von KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF (105) sowie KARRER und MORF (115). Das Resultat dieser Untersuchungen ist die überraschende Tatsache, daß *zwei isomere Carotine* in der Natur verbreitet sind, die sich mit Hilfe des Polarimeters unterscheiden lassen, nämlich:

α-Carotin $C_{40}H_{56}$, optisch aktiv, und zwar stark rechtsdrehend (+ 365°, nach KUHN und BROCKMANN [133])[1], leichter löslich, niedriger schmelzend, es liefert ein rechtsdrehendes Perhydroderivat;

β-Carotin $C_{40}H_{56}$, optisch inaktiv, schwerer löslich, höher schmelzend, der Perhydrokörper ist inaktiv.

Hand in Hand mit dem Unterschied im Rotationsvermögen geht auch eine Verschiebung in der Lichtabsorption der Farbstoffe: je größer die Drehung, desto kurzwelliger die Absorption. KUHN und LEDERER (139) charakterisieren die beiden rein isolierten Carotine folgend (vgl. auch KUHN und BROCKMANN [135]):

	Schmelzpunkte °	Opt. Schwerpunkte in CS_2 $\mu\mu$	Schwerpunkte in Benzin $\mu\mu$	$[\alpha]_{Cd}$ in Benzol °
α-Carotin	174—175	511, 478	478, 447,5	+ 365
β-Carotin	181—182	521, 485,5	484, 451	± 0°

In Chloroform liegen die Absorptionsmaxima für β-Carotin bei *497* und *466* $\mu\mu$ (EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF [293]).

α-Carotin krystallisiert aus Benzol-Methanol in beiderseitig zugespitzten, flachen Prismen, die vielfach zu Drusen vereinigt sind und gerade Auslöschung

[1] Die optisch aktive Carotinart zeigt eine große Rotationsdispersion (KARRER und MORF [116]); so gelten in benzolischer Lösung die folgenden Zahlen:

$$[\alpha]_C^{18} = +248^0, \qquad [\alpha]_{643,5}^{18} = +328^0, \qquad [\alpha]_{625,5} = +394^0, \qquad [\alpha]_{607,5}^{18} = +458^0.$$

Die von SMITH (227) angegebene Linksdrehung wurde bisher von anderer Seite nicht bestätigt. Dagegen nehmen KARRER, SCHÖPP und MORF (325) an, daß auch die *Racemform* des α-Carotins in der Mohrrübe vorkommt.

zeigen; β-Carotin krystallisiert aus demselben Lösungsmittel in anderen, charakteristischen Formen, die Verwachsungsdrillinge darzustellen scheinen (Abb. 55, S. 1346). Während des Krystallisierens zeigt α-Carotin lebhaften Kupferglanz, nach dem Absaugen sind die Krystalle violett, der methanolhaltigen Form des Luteins vergleichbar; β-Carotin ist dunkler violett. In Benzol gilt das colorimetrische Verhältnis $\alpha : \beta = 1 : 1{,}3$. Absorptionskurven: im Original. — Brechungsindices von α- bzw. β-Carotin in Chloroform: 1,451 bzw. 1,453 (EULER und JANSSON [43]). — Absatz *Mikrochemische Bestimmung*: S. 1263.

Sowohl das optisch inaktive als auch das aktive Carotin wirkt stark wachstumfördernd (EULER, KARRER, HELLSTRÖM und RYDBOM [46], KUHN und BROCKMANN [133], ROSENHEIM und STARLING [215]), ebenso auch die beiden Dihydrokörper (EULER und Mitarbeiter [46]), vgl. auch KARRER, EULER und HELLSTRÖM (296).

Mengenverhältnis der beiden Carotinarten. Die Zusammensetzung des Gesamtcarotins ist in verschiedenen Pflanzenmaterialien sehr schwankend, der eventuelle Einfluß von abweichenden Vegetationsbedingungen hierauf ist aber noch nicht studiert worden. In den bisher bekannten Fällen liegt entweder *β-Carotin allein* (optisch inaktive Präparate) *oder überwiegend* vor, während derzeit keine Droge bekannt ist, die nur das α-Isomere enthalten würde. Zur Diagnose von krystallisierten, von Fremdstoffen sorgfältig befreiten Gesamtcarotinpräparaten ist vor allem die polarimetrische Messung geeignet, die das Mengenverhältnis $\alpha : \beta$ sofort anzeigt. Die gefundenen spez. Drehungen betragen bei Cadmiumlicht in Benzol für Präparate aus *Daucus carota*: $+36$—75^0 (ein Unterschied in der Verteilung von α und β im inneren und äußeren Teil der Karotte zeigt sich nicht[1]), aus Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*): $+50^0$, aus grünen Kastanienblättern: $+90$—115^0 (KUHN und LEDERER [139,141]). Aus Handelscarotin erhielten ROSENHEIM und STARLING (215) Präparate mit $[\alpha]_{\text{rot}} = +35^0$ bis 110^0. — Vgl. auch KARRER, SCHÖPP und MORF (325).

Die spektroskopische Prüfung steht mit der polarimetrischen meist in Einklang, indem einer Zunahme von $[\alpha]_{\text{Cd}}$ um 30—40^0 (in Benzol) eine Verschiebung der Schwerpunkte um 1 $\mu\mu$ (in CS_2) nach dem Kurzwelligen entspricht (KUHN und LEDERER [141]).

Tabelle 9.
α-Carotingehalt verschiedener Carotinpräparate (KUHN und LEDERER [141]).

Aus grünen Blättern		Aus anderem Material	
Kastanien	25 %	Karotten	10—20 %
Brennesseln	0 %	Vogelbeeren	15 %
Spinat	0 %	Paprika[2]	0 %
Gras	0 %	(Ovarien	0 %)

Besonders reich an dem α-Isomeren (30—40 %) ist das Carotin des roten Palmöls: $[\alpha]_{\text{Cd}} = +115$—$169^0$ in Benzol, nach KUHN und BROCKMANN (134)[3].

Methoden zur Isolierung von α- und β-Carotin. Die beiden Isomeren lassen sich durch Fraktionierung von Rübencarotin prinzipiell trennen (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105]), doch geht man für die Gewinnung des β-Carotins vorteilhaft von einem der Rohmaterialien aus, in denen diese Carotinart (fast) ausschließlich vorkommt. So gewinnt man dieselbe z. B. aus Paprika bequem und in reichlichen Mengen. Nicht ganz so einfach ist die Isolierung von reinem, hochdrehendem α-Carotin, das aus dem α-,β-Gemisch abgetrennt werden muß. Hierzu wurden die folgenden Methoden ausgearbeitet:

1. Das *Jodverfahren* (KUHN und LEDERER [139, 141]) beruht darauf, daß ein Unterschuß von Jod (in Benzin) vorwiegend β-Carotin als Jodid ausfällt und die Anreicherung des optisch aktiven Isomeren in der Mutterlauge veranlaßt.

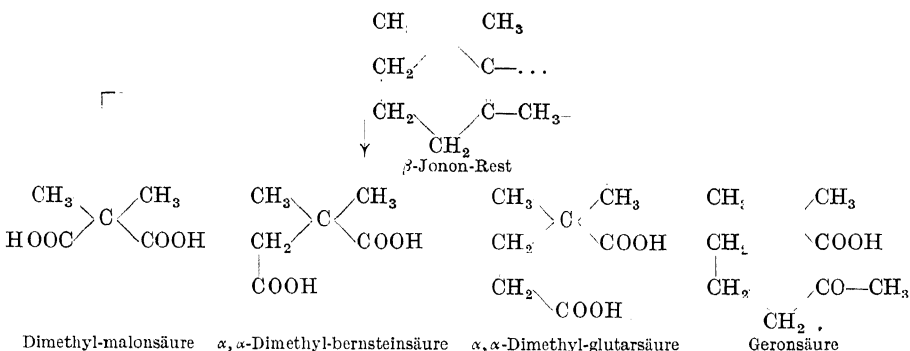
[1] KUHN und LEDERER (139); vgl. auch VAN STOLK, GUILBERT und PÉNAU (231).
[2] In der *Capsicum-annuum*-Frucht scheint noch eine weitere Carotinart vorzukommen (optische Schwerpunkte *in Schwefelkohlenstoff*: 518, 484, 452 $\mu\mu$; KUHN und LEDERER [141]).
[3] Vgl. auch KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS (298).

2. Fraktionierte *Adsorption an Fasertonerde*: KUHN und LEDERER (139).

3. Am vorteilhaftesten gelangt man aber nach KUHN und BROCKMANN (134) zum Ziel, und zwar auf Grund der Beobachtung, daß β-Carotin aus Benzin an *Fullererde* viel leichter *adsorbiert* wird als α. Liegt ein Carotingemisch mit etwa 15 % α-Carotin vor, so braucht man nur in die Lösung so lange Fullererde einzutragen, bis nach colorimetrischer Kontrolle etwa 90 % des Farbstoffes adsorbiert sind, und man erhält durch Einengen des Filtrats unmittelbar reines α-Carotin. Beispiel: 0,36 g Carotin ($[\alpha]_{Cd} = +150^0$) aus Palmöl wurden in 500 cm³ Benzin (Siedepunkt 70—80⁰) gelöst und so viel Fullererde (MERCK) in kleinen Anteilen eingetragen (36 g), daß die Hälfte des Farbstoffes adsorbiert wurde. Aus dem Filtrat krystallisierten nach dem Einengen und Zusatz von Methanol 68 mg, dann 40 mg Carotin mit 511,5 und 477,5 $\mu\mu$ (in CS_2). Die beiden Fraktionen ergaben, gemeinsam umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 170—171⁰ und die Drehung $[\alpha]_{Cd} = +319^0$ (in Benzol). 40 mg davon hat man erneut mit Fullererde fraktioniert, so daß ein Viertel des Farbstoffes aufgenommen wurde. Das Filtrat lieferte 20 mg reines α-Carotin: Schmelzpunkt 174—175⁰ (korr.), $[\alpha]_{Cd} = +363^0$ (in Benzol).

Abbau und Konstitution des Carotins. Es ist erst in den letzten Jahren gelungen, das Carotinmolekül zu charakteristischen Spaltstücken zu zerschlagen, die als Grundlage für die Aufstellung von Strukturformeln dienen können. Die Versuche wurden zunächst mit dem Gesamtcarotin aus Mohrrüben (10—20 % α-Verbindung enthaltend), später mit individuellen Carotinarten durchgeführt.

Gesamtcarotin. Schon WILLSTÄTTER und ESCHER (257) war es aufgefallen, daß bei der Autoxydation des Farbstoffes ein Geruch nach Veilchenwurzeln auftritt (Unterschied von Lycopin und Xanthophyll). KARRER und HELFENSTEIN (99) ist es dann gelungen, bei der Oxydation mit kaltem, wäßrigem Permanganat aus Carotin (in Benzol) etwas Jonon zu erhalten, ferner α,α-Dimethylglutarsäure, α,α-Dimethylbernsteinsäure und etwas Dimethylmalonsäure, endlich unter Anwendung von Ozon (gemeinsam mit WEHRLI und WETTSTEIN [106]) auch *Geronsäure*, als besonders charakteristisches Abbauprodukt —, also gerade dieselben Spaltstücke, die in ähnlicher Ausbeute auch aus β-Jonon entstehen. Hiermit war nicht nur der schon früher vermutete Zusammenhang mit den Terpenen experimentell bewiesen, sondern zumindest der eine der beiden cyclischen Systeme, die nach dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung vorliegen müssen, als *β-Jononring* erkannt:

```
          CH3     CH3
             \   /
      CH2       C—...
      |         |
      CH2       C—CH3
         \     /
           CH2
  β-Jonon-Rest
        ↓

CH3    CH3        CH3     CH3        CH3     CH3        CH3     CH3
   \  /              \   /              \   /              \   /
    C                  C                  C                 COOH
   / \                / \                / \
HOOC  COOH        CH2   COOH        CH2   COOH          CH2     COOH
                  |                  |                  |
                  COOH               CH2                CH2     CO—CH3
                                        \                  \   /
                                         COOH               CH2

Dimethyl-malonsäure   α,α-Dimethyl-bernsteinsäure   α,α-Dimethyl-glutarsäure   Geronsäure
```

Damit steht auch das Ergebnis einer ausführlichen, vergleichenden Untersuchung über den Ozonabbau von Carotin in Einklang, welche von PUMMERER, REBMANN und REINDEL (206) durchgeführt wurde. Diese Versuche ergaben einen größeren Teil des Kohlenwasserstoffes in Form von zum Teil höheren Spaltstücken, die aber alle auch aus β-Jonon entstehen.

β-Carotin. Der Ozonabbau von reinem, optisch inaktivem β-Carotin liefert nach KARRER und MORF (116) gleichfalls *Geronsäure*, und zwar in einer sehr ähnlichen Ausbeute, wie aus β-Jonon unter den gleichen Bedingungen. Hieraus folgt, daß an *beiden* Enden

des konjugierten Systems β-Jononringe stehen müssen und die schon früher von KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN (106) aufgestellte Strukturformel

```
CH3\     /CH3
     C
CH2/     \C—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=
 |         ‖         |             |
CH2      C—CH3      CH3           CH3
   \CH/
                                                         CH3\     /CH3
                                                              C
 =CH—CH=C—CH=CH—CH=C—CH=CH—C/     \CH2
         |            |        ‖           |
        CH3          CH3   CH3—C          CH2
                                  \CH2/
```

β-Carotin nach KARRER und Mitarbeitern.

erhält für β-Carotin Geltung. Dieses Symbol, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, kommt natürlich für das optisch aktive α-Isomere nicht in Frage.

Jüngst ist es KUHN und BROCKMANN (304) durch Anwendung kleiner Chromsäuremengen gelungen, unter milden Bedingungen ein *β-Oxycarotin* (orangerote Nädelchen, Schmelzpunkt 184°) und ein *β-Carotinon* (carmoisinrote Sechsecke, Schmelzpunkt 174—175°) zu fassen. Für das letztere, das beide Jononringe in aufgespaltenem Zustande enthält, kommt die folgende Tetraketonformel in Betracht:

```
CH3\     /CH3
     C
CH2/     \CO—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—CH=
 |                   |             |
CH2      CO—CH3     CH3           CH3
   \CH2
                                                      CH3\     /CH3
                                                           C
 =C—CH=CH—CH=C—CH=CH—CO/     \CH2
  |           |                        |
 CH3         CH3   CH3—CO             CH2
                         \CH2/
```

α-Carotin. Etwas größer ist noch die Unsicherheit in bezug auf den Bau dieser Carotinart. KUHN und LEDERER (139) vermuten zwei α-Jononringe von untenstehender Struktur, mit je einem asymmetrischen C-Atom.

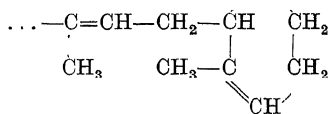
```
CH3\     /CH3
     C
CH2/     \*CH—CH=CH—C= . . .
 |          |         |
CH2        C—CH3     CH3
   \CH//
```

α-Jonon-Rest.

KARRER und MORF (115) erwägen u. a. die nachstehende Formulierung für α-Carotin, welche zehn Doppelbindungen in offener Kette enthält:

```
CH3\     /CH3
     C
CH2/     \C=CH—CH=C—CH=CH—CH=C—CH=CH—CH=
 |        |          |             |
CH2      C—CH3      CH3           CH3
   \CH//
                                                         CH3     /CH3
                                                              C
 =CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=C        \CH2
     |           |       |            |
    CH3         CH3  CH3—*CH         CH2
                              \CH2/
```

α-Carotin.

KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS (298) haben dieses Symbol neuerdings durch die Feststellung gestützt, daß beim Ozonabbau von reinem α-Carotin weder Geronsäure noch Isogeronsäure auftritt. Danach könnte das rechtsstehende Ende der obigen Formel auch lauten:

Wie ersichtlich, ist die chemische Erforschung der beiden, in der Natur verbreiteten Carotine recht weit gediehen, sie kann aber noch nicht als abgeschlossen gelten.

Weitere Carotinarten. Ein drittes Carotin, das in der Natur bisher nicht aufgefunden wurde, haben KUHN und LEDERER (138) durch Zerlegen von Carotin-tetrajodid mit Quecksilber oder Thiosulfat (nach ROSENHEIM und STARLING [215] ist auch fein verteiltes Silber geeignet) erhalten und unter dem Namen *Isocarotin* $C_{40}H_{56}$ beschrieben. Das Verhältnis des schön krystallisierten Körpers zu den Naturcarotinen ist unklar. Isocarotin wird durch seine langwellige und starke Lichtabsorption gekennzeichnet: Schwerpunkte in Schwefelkohlenstoff: *543*, *504* und 472 $\mu\mu$. Es ist also sicher nicht identisch mit einer weiteren Carotinart, die neben β-Carotin in der *Capsicum-annuum*-Frucht vorzukommen scheint (vgl. S. 1285, Anm.). Nach einer neuen Arbeit von KUHN und LEDERER (306) wird Isocarotin nur aus β-Carotin gebildet und ist physiologisch unwirksam. KARRER, SCHÖPP und MORF (325) ermittelten durch katalytische Hydrierung des Isocarotins einen Wasserstoffverbrauch von 12 H_2, KUHN und LEDERER 13 H_2.

Cucurbiten $C_{40}H_{56}$. Dieses Carotinpräparat wurde aus *Cucurbita maxima* DUCH. neben Cucurbitaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ von SUGINOME und UENO (233) gewonnen. Man verdampft den Acetonauszug des zerhackten Fruchtfleisches (12,5 kg), nimmt den noch etwas acetonhaltigen Rückstand mit Petroläther auf, trocknet mit Natriumsulfat, dampft ab, löst erneut in Petroläther (800 cm^3), filtriert von Cucurbitaxanthin-krystallen (0,14 g, s. dort), entmischt mit 80proz. Methanol und dampft die getrocknete Oberschicht im Vakuum bis auf 20 g ein. Nachdem der rotbraune Krystallbrei abgekühlt und genutscht worden ist, wird mit wenig kaltem Petroläther nachgewaschen (0,23 g) und dreimal aus demselben Solvens umgelöst. Metallglänzende, rhombische Täfelchen (in der Durchsicht dunkelrot), Schmelzpunkt 179—180° (unkorr.). Optische Schwerpunkte in Alkohol: 487 $\mu\mu$, 452 $\mu\mu$ und 428 $\mu\mu$.

Die japanischen Autoren haben Cucurbiten mit dem (Gesamt-)Carotin aus Mohrrüben verglichen und geringfügige Unterschiede festgestellt; sie bemerken, daß ihr Präparat in bezug auf den Schmelzpunkt dem β-Carotin sehr nahe steht. Der Referent hält die Identität von β-Carotin mit Cucurbiten (bzw. mit dessen Hauptmenge) für wahrscheinlich.

b) Lycopin.

(Bruttoformel $C_{40}H_{56}$, Konstitutionsformel: S. 1294).

Lycopin, das einzige derzeit näher bekannte Isomere von α- und β-Carotin ist dem Mohrrübenfarbstoff in mancher Hinsicht ähnlich, in wichtigen Punkten aber davon ganz verschieden. Von der Pflanze wird es spärlicher als Carotin dargeboten, doch scheint es, namentlich in Früchten ziemlich verbreitet zu sein.

Vorkommen. Der Hauptfundort ist die reife, rote Frucht der *Tomate* (*Lycopersicum esculentum*), die den Farbstoff in roten bis orangeroten Chromoplasten in den inneren Gewebszellen enthält; in den Epidermiszellen findet man nur wenige, kleine Chromoplasten (KYLIN [162]). Die natürliche Lycopinsynthese erfordert Sauerstoff; bei Temperaturen über 30° bleibt sie aus (Näheres S. 1247).

Eine kritische Besprechung der älteren präparativen Arbeiten haben WILLSTÄTTER und ESCHER (257), ESCHER (27) sowie PALMER (196, S. 22) gegeben. Schon MILLARDET erhielt (1876) rote „Solanorubin"-Krystalle aus der Tomate; über die Frage, ob dieselben mit Carotin identisch sind, waren aber die Meinungen längere Zeit hindurch geteilt, obzwar schon ZOPF sowie SCHUNCK Unterschiede in den Spektren feststellen. MONTANARI (180), der eine sorgfältige Vorschrift für die Isolierung gab, war der Ansicht, daß Lycopin ein „Dicaroten" sei und leitete auf Grund der damals geltenden Carotinformel $C_{26}H_{38}$ das Symbol $C_{52}H_{74}$ ab. Erst WILLSTÄTTER und ESCHER (257) klären den Sachverhalt und stellen fest, daß Lycopin $C_{40}H_{56}$ und Carotin $C_{40}H_{56}$ isomer sind.

Mikrochemische Beobachtungen VAN WISSELINGHS (265) weisen auf die Anwesenheit von untergeordneten Mengen eines zweiten Carotinoids in der Tomate hin und tatsächlich konnten WILLSTÄTTER und ESCHER (257) etwas Carotin daraus isolieren. KYLIN (162) folgert aus capillaranalytischen Versuchen, daß außerdem noch ein Xanthophyll und „Arumin" vorliegen; nach LUBIMENKO (172) sollen sechs Farbstoffe anwesend sein. Eine makrochemische Bestätigung dieser Befunde fehlt noch.

Das Vorkommen des Lycopins ist nicht auf die Tomate beschränkt. Krystallisiertes Lycopin wurde in größerem Maßstabe auch aus folgenden *Früchten* gewonnen:

Hagebutte (*Rosa canina*; ESCHER [29] sowie KARRER und WIDMER [129]).

Reife Beeren von *Tamus communis* sowie von *Solanum dulcamara* (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [274, 275]).

Fruchtfleisch der Wassermelone (*Cucumis citrullus*; ZECHMEISTER und TUZSON [284]; neben Carotin).

Früchte des Maiglöckchens (*Convallaria majalis*; WINTERSTEIN und EHRENBERG [311]; neben Carotin und Xanthophyll).

Frucht der Zaunrübe (*Bryonia dioica*; WINTERSTEIN und EHRENBERG [311]).

Kaki-Früchte (*Diospyros Kaki*; KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS [298]).

Eine Zusammenstellung der Früchte, deren Lycopingehalt nur spektroskopisch nachgewiesen wurde, bringen WINTERSTEIN und EHRENBERG (311).

Mikrochemisch hat VAN WISSELINGH (265) den Hauptfarbstoff der Früchte von *Aglaonema commutatum*, auf capillaranalytischem Wege KYLIN (162) das Pigment der Früchte von *Solanum Balbisii*, *Arum italicum* sowie das der Steckrübe (*Brassica napus*) als Lycopin identifiziert. Das früher behauptete Vorkommen in dem Paprika (*Capsicum annuum*) ist unzutreffend. — MONTEVERDE und LUBIMENKO (182) unterscheiden eine ganze Reihe von „Lycopinoiden", die chemisch noch nicht gekennzeichnet sind (vgl. auch bei LUBIMENKO und BRILLIANT [173]).

Lycopin kommt auch in *Blüten*, so in der *Calendula officinalis* (neben Carotin und Violaxanthin; ZECHMEISTER und CHOLNOKY [278]) sowie in *Dimorphoteca aurantiaca* (KARRER und NOTTHAFFT [323]) vor.

Lycopin in Bakterien: READER (207).

Nachweis und Bestimmung. *a*) *Mikrochemisch* kann Lycopin nicht durch individuelle Farbenreaktionen im Gewebe nachgewiesen und von Carotin unterschieden werden. In der Tomate kommt es aber nach VAN WISSELINGH (265) (und älteren Autoren) in einem charakteristischen Zustand vor, nämlich in Form von verhältnismäßig langen, rollenförmigen, oft zugespitzten, rotvioletten Röhrchen, die wahrscheinlich auch andere Substanzen enthalten. Bei der Einwirkung von MOLISCHschem Reagens (S. 1255) bei Zimmertemperatur löst sich kein Lycopin aus den Röhrchen heraus, während andere Carotinoide sich zunächst lösen, dann wandern und krystallisieren.

b) *Makrochemischer Nachweis* in Extrakten. Eine Voraussetzung hierfür ist der Beweis, daß das Pigment ein Kohlenwasserstoff ist. Derselbe kann durch Entmischungsmethoden nach vorhergegangener alkalischer Behandlung erbracht werden, worauf meist nur mehr die Wahl zwischen Lycopin und Carotin zu treffen sein wird. Für eine Orientierung genügt die Beobachtung des Absorptionsspektrums in CS_2. Typisch verschieden sind auch die Flecke, die beim Verdunsten von starken Schwefelkohlenstofflösungen auf Filtrierpapier hinterbleiben: Lycopin fleischrot bis schokoladenbraun, Carotin orangerot, Xanthophyll gelb (farbige Abbildungen bei ESCHER [27]). Nach COWARD (18) läßt sich die Trennung von Carotin mit Hilfe einer Filtration durch Kreidenpulver durchführen. EULER und GARD (38) finden, daß Lycopin aus Petroläther von Magnesia reichlicher adsorbiert wird als Carotin. Trennung mit Fasertonerde: S. 1265; s. auch (284).

Zuverlässig wird die Identifizierung, wenn ein krystallisiertes Präparat vorliegt. Unterscheidend von Carotin ist, außer der Krystallform und Farbe (s. unten), die merklich geringere Löslichkeit des Lycopins in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

c) *Colorimetrische Bestimmung.* CONNEL (14) beschreibt ein Verfahren, unter Anwendung von Cobaltsulfat-Kaliumbichromat im STANDFORD-Colorimeter. — Im einfachen Apparat von DUBOSQ kann man den Vergleich mit 0,2 proz. Bichromat allein durchführen: Man löst in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff und verdünnt bis zur ungefähren Stärke des Bichromates mit Petroläther. Drogen

extrahiere man mit CS_2 und verdünne einen aliquoten Teil des Auszuges. Colorimetrisch ungefähr gleichwertig sind die Schichtdicken:

Lycopinlösung (3,6 mg in 1 l)	49 mm	24 mm
Kaliumbichromat (0,2 proz.)	50 „	25 „

Mikrocolorimetrie, sowie *mikrochemische Trennung von anderen Carotinoiden* nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1260 und 1263.

Isolierung von Lycopin. a) *Aus der Tomate.* Man geht nach WILLSTÄTTER und ESCHER (257) zweckmäßiger als von der etwa 97% Wasser enthaltenden Frucht, von Tomatenkonserven des Handels aus. Es wurden 74 kg „Purée di pomidoro concentrata“ der „Soc. gener. delle conserve alimentari cirio, Neapel“[1] verarbeitet, schätzungsweise entsprechend 500—800 kg frischen Tomaten.

Die Konserven wurden in Portionen von etwa 8 kg in Pulverflaschen mit 4 l 96 proz. Alkohol angeschüttelt (mehr Alkohol erleichtert die Arbeit), die koagulierte Masse durch ein feines Tuch koliert und mit gelindem Druck möglichst weit abgepreßt. Man wiederholt das Durchschütteln mit 2—3 l Alkohol und preßt den Brei in einem Preßsack unter stärkerem Druck zu einer krümeligen Masse aus, um diese schließlich bei etwa 40—50° zu trocknen und in der Pulvermühle zu mahlen. Das Tomatenmehl wird dann in Perkolatoren mit Schwefelkohlenstoff erschöpft und der Auszug, so weit als möglich unter vermindertem Druck eingedampft, gegen Ende in einem Bad von 40°, unter Einleiten von trockener Kohlensäure durch die Capillare. Der tiefrotbraune Brei (feine Nädelchen enthaltend) soll mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols verdünnt und nach dem Absaugen auf der Nutsche mit Petroläther gewaschen werden.

Das Rohprodukt von Lycopin reinigt man durch Fällen mit absolutem Alkohol aus Schwefelkohlenstofflösung, oder besser durch Umkrystallisieren aus Gasolin (Siedepunkt 50—80°), wovon beim Kochen 4—5 l für 1 g Lycopin erforderlich sind. Die filtrierte Gasolinlösung scheidet beim Abkühlen in der Kältemischung ein lockeres, braunes Pulver von prismatischen Krystallen ab. Zur Analyse krystallisiert man zweckmäßig aus Gasolin um, unter Verwerfung der schwerer löslichen Anteile und dann aus Schwefelkohlenstoff oder CS_2-Alkohol, ohne besondere Fraktionierung.

Ausbeuten: es wurden aus 74 kg Konserven 5,6 kg trockenes Pulver erhalten und daraus 11 g einmal umkrystallisierter Farbstoff, also 0,2% der Trockensubstanz. Zum Vergleich haben WILLSTÄTTER und ESCHER (257) die Vorschrift von MONTANARI (180) nachgearbeitet und isolierten aus 135 kg frischen Tomaten 2,6 kg Trockensubstanz und 2,7 g umkrystallisiertes Lycopin. Die Ausbeute beträgt hier also 0,02 g Lycopin aus 1 kg frischer Frucht und 0,15 g aus 1 kg Konservenpürée.

b) *Isolierung von Lycopin aus Tamus-communis-Beeren* (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [274]). 4 kg frische Beeren wurden mit der Hand zerquetscht und unter 4 l Alkohol 1 Tag lang stehen gelassen. Das Material wird koliert und die Behandlung mit Sprit wiederholt. Die so entwässerten Fruchthäute, die noch die meisten Kerne enthalten, lassen sich leicht kolieren und in Leinwand gewickelt auspressen (der Preßsaft setzt beim Stehen ein farbstoffreiches, feines Pulver ab, das zur Hauptmenge gefügt wird). Man befreit das noch nasse Material größtenteils von den Kernen, trocknet es auf Sieben bei 35° mit Hilfe einer unterstellten Glühbirne und erhält eine rotstichig-braune Masse, die sich leicht vermahlen läßt (140 g = 3,5% der Beeren; colorimetrisch bestimmter Lycopingehalt: 1,4 g).

Das Pulver wird mit 1 l Schwefelkohlenstoff in 1—2 Stunden perkoliert; der Auszug ist tiefviolettrot, in der Aufsicht fast schwarz. Schon gegen Ende der Extraktion schießen im Kolben schöne Prismen an, bis zu 1—2 mm Länge. Ohne dieselben abzunutschen, dampft man bei 35°, unter Durchperlen von CO_2, im Vakuum bis zu 100 cm³ ein. Auf Zusatz von 4 Vol. wasserfreien Alkohols schied sich die überwiegende Menge des Lycopins hübsch krystallinisch ab. Das abgesaugte Präparat wurde mit eiskaltem Petroläther gewaschen

[1] Andere gute Fabrikate liefern gleichfalls reichlich Lycopin.

und wog, über Phosphorpentoxyd getrocknet, 0,92 g (Ausbeute 66 %). Zur Reinigung dient eine Umfällung aus CS_2-Petroläther.

Ausbeute: ca. 0,25 g reines Lycopin aus 1 kg frischen Beeren.

Eigenschaften. Vergleich mit Carotin (WILLSTÄTTER und ESCHER [257], ESCHER [27], mit Ergänzungen). Lycopin bildet makroskopisch eine dunkelbrauncarminrote, samtglänzende Masse von hart wachsartiger Konsistenz, bestehend aus Nadeln, die oft strahlenförmig gruppiert sind. Das Mikroskop zeigt bräunlichrosafarbige lange Prismen, meist mit typisch zerklüfteten Enden (Abb. 55, S. 1346)[1]. Die Kreuzungsstellen sind blaustichig. Aus viel Petroläther umkrystallisiert, ergibt Lycopin mehrere Millimeter lange, violettstichig-dunkelrote, meist flache Prismen. Die Einzelkrystalle sind oft paarweise verwachsen und bilden Sterne. Manchmal tritt Lycopin in Form von haarähnlichen Nadeln auf, die so dünn sind, daß ihre Eigenfarbe unter dem Mikroskop fast verschwindet. Demgegenüber ist die Grundform des natürlichen Carotingemisches das flache Rhomboeder; es krystallisiert tafelartig, zeigt unter dem Mikroskop eine leuchtend orangerote Farbe, wogegen Lycopin bräunlicher rot aussieht. Carotin neigt viel mehr dazu, Metallglanz zu zeigen, man erhält aber auch Lycopinpräparate mit ausgesprochenem Metallglanz und bis zu $^1/_2$ cm Länge, durch Zusatz von 8 Volumen leichten Petroläthers zu einer 2proz. Lösung in CS_2. „Trotz der übereinstimmenden Zusammensetzung ist der Tomatenfarbstoff von Carotin in seinen Eigenschaften, namentlich in der Form und Farbe der Krystalle und in der Farbe der Lösungen so augenfällig verschieden, daß man die beiden Kohlenwasserstoffe nicht für identisch halten und nicht verwechseln kann (WILLSTÄTTER und ESCHER [257])."

Der Schmelzpunkt des Lycopins wird mit 173° (unkorr.) angegeben (KARRER und WIDMER [129]) bzw. mit 175° (korr.). Die Löslichkeit erinnert an Carotin, allerdings ist der Tomatenfarbstoff schwerer löslich, namentlich in Petroläther, was zur Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe dienen kann (vgl. die Aufarbeitung des Melonenpigments [284]). Durch Entmischungsmethoden können Lycopin und Carotin nicht voneinander geschieden werden.

Tabelle 10. Löslichkeit von Lycopin, Carotin und Xanthophyll. (Nach WILLSTÄTTER und ESCHER [257].)

Lösungsmittel	Lycopin	Carotin aus Daucus oder aus Blättern	Blatt-Xanthophyll
Äther (kochend)	1 g in ca. 3 l	1 g in 900 cm³	1 g in 300 cm³
Alkohol	äußerst schwer	recht schwer	ziemlich leicht
Schwefelkohlenstoff (kalt) . . .	recht leicht	spielend	ziemlich schwer
Petroläther (kochend, Siedepunkt 30—60°)	1 g in ca. 10 l	1 g in ca. 1,5 l	fast unlöslich

In Holzgeist ist Lycopin noch schwerer löslich als in Äthylalkohol, in beiden auch heiß schwerer als Carotin; leicht in kaltem Chloroform, recht leicht in heißem Benzol. CS_2 löst bei Siedehitze leicht. Typisch ist die geringe Löslichkeit (0,01 %) in Petroläther. Betr. Farbe der Lösungen vgl. Tabelle 11:

Tabelle 11. Farbe von Lycopin- und Carotinlösungen.

Lösungsmittel	Lycopin	Carotin
In Schwefelkohlenstoff (stark verdünnt)	blaustichig rot	gelbstichiges Orangerot
In Äther (gesättigt)	blaustichig, tingiert kaum	gelb, tingiert stark
In Alkohol (heiß gesättigt) . .	dunkelgelb, im Ton etwas bräunlicher als die Carotinlösung	goldgelb

[1] In PALMERS (196) Monographie (S. 232, Tafel 2) sind die Mikroaufnahmen von Lycopin und Xanthophyll-jodid gegenseitig zu vertauschen.

Lycopin wird aus Petroläther von Ton oder Magnesia praktisch vollständig adsorbiert (EULER und GARD [38]). Quantitative *mikrochemische Trennung* von *Carotin* auf Grund der Adsorptionsunterschiede (KUHN und BROCKMANN [135]): S. 1267.

Spektrum. Die Absorptionskurve des Lycopins (in Methyl-cyclohexan) wurde nach PUMMERER, REBMANN und REINDEL (205) S. 1258 wiedergegeben. Trotzdem sie ähnlich der Carotin- und Xanthophyllkurven verläuft, kann sie durch etwas stärkere Extinktion von Haupt- und Nebenband, sowie durch die beträchtliche Verschiebung derselben nach längeren Wellen vom Isomeren unterschieden werden. Optische Schwerpunkte in Benzin (Siedepunkt 70—80°): 506, 474, 445 $\mu\mu$ (KUHN und BROCKMANN [135]), in Chloroform: 517, 480 und 435 $\mu\mu$ (EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF [293]). — Bei der einfachen spektroskopischen Beobachtung fällt der Unterschied zwischen den beiden Isomeren sofort auf. Besonders charakteristisch sind die Unterschiede in Schwefelkohlenstoff: während Carotin ein Band in Grün und eines in Blau aufweist, werden beim Lycopin drei Bänder wahrgenommen, von denen zwei in Grün und das dritte in Blau liegen (Tabelle 12).

Tabelle 12. Vergleich des Lycopin-und des Carotinspektrums. (Nach WILLSTÄTTER und ESCHER [257].)[1]

	Schichtdicke 10 mm $\mu\mu$	Schichtdicke 20 mm $\mu\mu$	Schichtdicke 40 mm $\mu\mu$
a) *Lycopin*: 0,005 g in 1 l CS_2			
Band I.	554——540	561——555—536	563—533 · · · 525
„ II.	541——499,5	517,5—498	525—493 · · · 483
„ III.	479 · · · 472	481,5——468	483—462,5 · · · 427-
Reihenfolge der Intensitäten: I. II. III.			
b) *Carotin*: 0,005 g in 1 l CS_2			
Band I.	525——511,5	533—528—507,5 · · 489 }	542——529,5—
„ II.	488,5——474	489—472 · · · }	Endabsorption

Für Lycopin-Präparate aus *Solanum dulcamara* wurden in Schwefelkohlenstoff (0,005 g in 1 Liter) folgende Zahlen erhalten:

Schichtdicke	I.	II.	III.
10 mm:	I. 554—537	II. 515—497	III. 481 . . . 468 $\mu\mu$
„ 20 „	I. 560——553—538	II. 517—497	III. 481,5—468,5 $\mu\mu$

Umwandlungen und Derivate. *Autoxydation.* Lycopin ist sehr leicht oxydabel und verbraucht mehr Sauerstoff als Carotin. Bei einem Parallelversuch nahm Lycopin in 10 Tagen unter Entfärbung 30 %, Carotin nur $^1/_4$ % Sauerstoff aus der Luft auf (WILLSTÄTTER und ESCHER [257]). Der Endwert betrug für Lycopin 41 %. Dabei wird flüchtige organische Substanz (vielleicht CO_2) abgespalten. — Prüfung von Lycopinpräparaten auf Autoxydationsprodukte: S. 1267.

Katalytische Hydrierung. KARRER und WIDMER (129) haben auf diesem Wege erkannt, daß Lycopin 13 Doppelbindungen, somit eine rein aliphatische Struktur besitzt (Unterschied von Carotin; vgl. auch KARRER, HELFENSTEIN und WIDMER [107]). *Perhydrolycopin* $C_{40}H_{82}$ ist ein Paraffin; farbloses, optisch inaktives Öl, Siedepunkt 238—240° bei 0,03 mm. — Ein ziegelrotes, autoxydables *Dihydro-lycopin* konnte mit Hilfe von Aluminiumamalgam erhalten werden (KARRER und MORF [114], KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS [298]).

Sauerstoffaddition aus Benzopersäure: S. 1270.

Abbau zum Lycopinal nach KUHN und GRUNDMANN (305): S. 1294.

Halogenaufnahme. Mit unverdünntem *Brom* reagiert Lycopin unter starker Entwicklung von HBr, aber zum Unterschied von Carotin bindet es weit mehr Halogen, als Bromwasserstoff austritt. Auch das Verhalten gegen *Jod* ist abweichend: unter den für die Gewinnung von Carotin-dijodid günstigen Bedingungen liefert Lycopin nur Flocken,

[1] Die beiden Spektren sind im Original auch graphisch verglichen, ebenso bei ESCHER (27); — bedeutet starke, —— schwache, . . . sehr schwache Absorption.

keine Krystalle (WILLSTÄTTER und ESCHER [257]). — Einwirkung von *Chlorjod* auf Lycopin: PUMMERER, REBMANN und REINDEL (205), vgl. S. 1270.

Reaktion mit Alkalimetall. Nach KARRER und BACHMANN (93) werden je 2 Atome Lithium, Kalium oder Natrium addiert. Durch Jodmethyl wird kein Lycopin regeneriert, die Metallatome sind also wahrscheinlich nicht an benachbarte C-Atome getreten (vgl. SCHLENK und BERGMANN [223]).

Der chemische Vergleich mit Carotin ist auch pflanzenphysiologisch von Interesse. Schon WILLSTÄTTER und ESCHER (257) erkannten, daß die Beziehung keine ganz nahe ist. Heute läßt sich der Unterschied im Verhalten der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe genauer umgrenzen (Tabelle 13).

Tabelle 13.
Vergleich der chemischen Eigenschaften von Lycopin und Carotin.

	Lycopin	Carotin
Bindet Mole Wasserstoff	13	11
Perhydrokörper	ist ein Paraffin	enthält 2 Ringe
Auf Benzopersäure reagieren . .	12 Doppelbindungen	8
Jodadditionsprodukt	amorph	krystallisiert
Reaktion mit Brom	Das Verhältnis zwischen Br-Verbrauch und entbundenem HBr ist ganz verschieden	
Ozonspaltung gibt	Aceton	kein Aceton
Permanganatabbau liefert . . .	Bernsteinsäure	Dimethyl-malonsäure, α, α-Dimethyl-bernsteinsäure und α, α-Dimethylglutarsäure
Alkalimetall (Bedingungen von KARRER und BACHMANN [93])	wird addiert	nicht addiert
Als Vitamin des Wachstums . .	kaum wirksam	stark wirksam

Abbau und Konstitution des Lycopins. Die strukturelle Klärung des Tomatenfarbstoffes beruht auf den Untersuchungen von KARRER und WIDMER (129), KARRER und BACHMANN (93), KARRER, HELFENSTEIN und WEHRLI (104), KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN (106), KARRER und HELFENSTEIN (102), schließlich von KARRER, HELFENSTEIN, PIEPER und WETTSTEIN (103). Das Endergebnis dieser Arbeiten läßt sich folgend zusammenfassen.

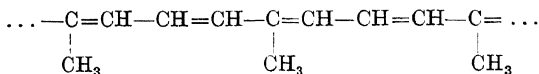
1. Während die katalytische Hydrierung von Carotin zur Bindung von 11 Molekülen Wasserstoff, also zum Perhydrokörper $C_{40}H_{78}$ geführt hat (s. dort), werden vom isomeren Lycopin 13 H_2 aufgenommen, und das Endprodukt ist ein Paraffin, von der Zusammensetzung $C_{40}H_{82}$. Hieraus folgt, daß der Tomatenfarbstoff *rein aliphatisch* gebaut ist.

2. Beim Ozonabbau wurden 1,6 Mole Aceton $(CH_3)_2C{=}O$ gefaßt, so daß an beiden Enden des Lycopinmoleküls die Gruppierung $(CH_3)_2C{=}$ stehen muß.

3. Aus dem Nichtauftreten von höheren Fettsäuren bei der Spaltung des Ozonides folgt, daß jene C-Atome der Hauptkette, die in Hinblick auf die Bruttoformel $C_{40}H_{56}$ gesättigt sein müssen, nicht auf *ein* Ende der Hauptkette konzentriert sein können, sondern zwischen den *beiden* aceton-liefernden Endgruppen und dem konjugierten System liegen müssen.

4. Aus diesen Teilen des Moleküls entstammt die, bei dem Permanaganatabbau erhaltene Bernsteinsäure, durch welche die Gruppierung $=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=$ angezeigt wird.

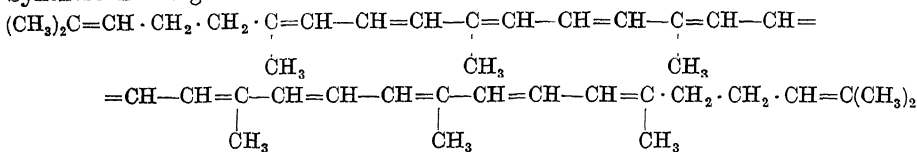
Versucht man nun, auf der skizzierten Grundlage Lycopin zu formulieren, so ergibt sich die Schwierigkeit, daß die gewohnte Stellung der dehydrierten Isoprenreste

$$\ldots -\underset{\large CH_3}{\overset{}{C}}=CH-CH=CH-\underset{\large CH_3}{C}=CH-CH=CH-\underset{\large CH_3}{C}= \ldots$$

(mit je 3 C-Atomen zwischen den Abzweigungsstellen der Methylseitenketten) bei der Chromsäureoxydation 8 Mole Essigsäure erwarten läßt, während tatsächlich nur 6 entstehen. Dieser Gegensatz verschwindet, wenn man die Formel an beiden Enden gleich baut. In dem untenstehenden Symbol[1] ist in der Mitte des Moleküls eine „Umstellung“ der Isoprenreste erfolgt, indem zwischen den beiden mitt-

[1] Dasselbe ist in Helv. chim. Acta **14**, 435 (1931) durch einen Druckfehler entstellt. Die richtige Formel steht ebendort **13**, 1088 (1930). Vgl. auch **14**, 662 (1931).

leren, seitenketten-tragenden Kohlenstoffatomen, nicht wie anderswo 3, sondern 4 C-Atome der Hauptkette liegen. Daß die Natur solche Gebilde kennt, zeigt das nach demselben Prinzip der „Umstellung" aufgebaute Squalen $C_{30}H_{50}$, dessen Struktur aus einer von KARRER und HELFENSTEIN (102) durchgeführten Synthese hervorgeht.

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}$$

$${=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{=}C(CH_3)_2$$

Lycopin nach KARRER. HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN (106).

Die mit den derzeit bekannten experimentellen Tatsachen in Einklang stehende Formel läßt erwarten, daß das Lycopinmolekül aus zwei vorgebildeten gleichen Hälften in der Pflanze entstehe, z. B. aus 2 Molekülen Phytolaldehyd $C_{19}H_{37}\cdot CHO$ durch Benzoinkondensation und Dehydrierung. Eine Stütze dieser Anschauungen bietet der von KARRER, HELFENSTEIN und WIDMER (107) aus Dihydro-phytylbromid synthetisch aufgebaute Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{82}$, der mit dem aus Tomatenpigment erhaltenen Perhydro-lycopin konstitutiv identisch ist.

Die angegebene Lycopinformel steht auch mit neuen Versuchen von KUHN und GRUNDMANN (305) in Einklang, welche im Wege der milden Oxydation mit Chromsäure zur Isolierung von *Lycopinal* $C_{32}H_{42}O$ führten (tiefrote Blättchen, Schmelzpunkt 147°). Das Lycopinal ist ein elffach ungesättigter Aldehyd; es enthält um 8 C-Atome weniger als der Tomatenfarbstoff. Die abgesprengte Kohlenstoffkette wurde in Form von Methylheptenon $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$ wiedergefunden. Damit ist direkt bewiesen, daß mindestens ein Ende des Lycopinmoleküls die $(CH_3)_2C{=}$-Gruppe als Methylheptenonrest enthält, wie es die KARRERsche Formel verlangt (s. oben).

c) Xanthophyll.

Bruttoformel $C_{40}H_{56}O_2$, und zwar $HO\cdot C_{40}H_{54}\cdot OH$, betreffs Konstitutionsformel vgl. S. 1306.)

Die untenstehenden Angaben beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt ist, auf das Gesamtxanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ *des grünen Blattes. Vgl. hierzu auch den Abschnitt „Lutein".*

Xanthophyll ist neben Carotin ein nie fehlender Bestandteil des Blattgrüns. Methoden für die quantitative Bestimmung stammen namentlich von WILLSTÄTTER und STOLL (262), sowie von KUHN und BROCKMANN (135). Die Menge des Carotins wird von Xanthophyll, der viel später als Carotin entdeckten Komponente des Blattpigments, stets übertroffen. Das Xanthophyll des grünen Blattes ist nicht verestert (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105], KUHN und BROCKMANN [135]). Nach den letztgenannten Autoren erfolgt die Veresterung erst im Herbstblatt, beim Vergilben.

Vorkommen. Xanthophyll ist in der Natur außerordentlich verbreitet und neben Chlorophyll a, Chlorophyll b sowie Carotin *in jedem grünen Pflanzenteile* anwesend. In 1 kg trockener Blätter wurden z. B. 0,68—1,25 g Xanthophyll gefunden (WILLSTÄTTER und STOLL [262], S. 112); auf 1 Mol. Carotin treffen im Lichtblatte etwa 1,5—2 Mol. Xanthophyll, so daß das Verhältnis Carotin/Xanthophyll im Mittel 0,6 ($\pm$ 0,1) beträgt (orientierende Zahlen: Tabelle 6, S. 1276; herbstliche Blätter: S. 1246; vgl. hierzu auch Angaben bei EULER, DEMOLE, KARRER und WALKER [36] sowie bei SJÖBERG [224]) und bei KUHN und BROCKMANN (135).

Trotz der großen Verbreitung ist leider keine Droge vom Typus der Mohrrübe bekannt, mit einer starken Anhäufung von Xanthophyll als praktisch einzigen Farbstoff.

Verbreitet ist freies und namentlich verestertes Xanthophyll auch in *Blüten*, wo es oft von Carotin, Anthocyan, Flavonfarbstoff begleitet wird; die verschiedenen Farbstofftypen sind mitunter scharf lokalisiert. In die Chemie der Blütenxanthophylle begann man erst in den letzten Jahren einzudringen. (Neuere Literatur: KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158], KARRER und SALOMON [124],

KUHN und WINTERSTEIN [154], ZECHMEISTER und TUZSON [285], KARRER und NOTTHAFFT [323]); vgl. auch den Abschnitt „Lutein" sowie S. 1252—1253.)

Nachweis und Bestimmung. Xanthophyll wird mikrochemisch durch die S. 1255 erwähnten Verfahren bzw. Gruppenreaktionen im Gewebe nachgewiesen.

Zur Unterscheidung von Carotin dienen einige Angaben der Tabelle 8, S. 1283. Reines Xanthophyll löst sich in konzentrierter *Schwefelsäure*, wie Carotin mit tiefblauer Farbe auf; beim Eingießen in Wasser erhält man amorphe, grüne Flocken. Konzentrierte *Salpetersäure* gibt in der Wärme eine ungefärbte Lösung, woraus beim Verdünnen farblose Flocken ausfallen. Beim kurzen Erwärmen löst sich Blattxanthophyll in starker alkoholischer *Salzsäure* mit grüner Farbe, die bald in Blau umschlägt. Eine Lösung von 3 mg Farbstoff in 3 cm^3 Chloroform gibt bei 10° mit 0,5 cm^3 0,1 n-*Brom*lösung (in Chloroform) eine vorübergehende olivgrüne Färbung (Unterschied von Carotin). Eine ähnliche, aber beständige Färbung wird durch $^1/_2$ Tropfen *Ferrichlorid* in der heißen, gesättigten holzgeistigen Lösung hervorgerufen. — Mit 25proz. Salzsäure gibt eine ätherische Xanthophyllösung keine Farbenreaktion, im Gegensatz zu den ausgesprochen basisch erscheinenden Carotinoiden Violaxanthin, Fucoxanthin und Capsanthin. — Kennzeichnend für Xanthophyll ist auch das unten beschriebene mikroskopische Bild, besonders die rote Kreuzungsstelle der gelben Krystalle.

Bei dem makrochemischen Nachweis in Pflanzenauszügen sind die S. 1261 besprochenen *Entmischungsmethoden* von Bedeutung, die stets einer weiteren Prüfung vorangehen sollten. Unverestertes Xanthophyll wandert beim Schütteln seiner äther-petrolätherischen Lösung mit wasserhaltigem Holzgeist (im Gegensatz zu Carotin, Lycopin, Physalien und sonstigen Farbwachsen) in die Unterschicht und kann bei entsprechender Wahl der Methanol-konzentration auch von Capsanthin, Violaxanthin oder Fucoxanthin getrennt werden (S. 1262). Ist Xanthophyll verestert, oder wird es von viel Fettsubstanz bzw. Chlorophyll begleitet, so muß vor der Entmischungsprobe eine alkalische Hydrolyse mit Hilfe von methylalkoholischem Kali oder Natriumäthylat eingeschaltet werden.

Die *colorimetrische Bestimmung* von Xanthophyll neben Carotin im grünen Blatte ist nach WILLSTÄTTER und STOLL (262) S. 1276 beschrieben worden, ebenso auch die *Mikrocolorimetrie* nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1260. — Für die spektrophotometrische Bestimmung im Blatte vgl. die Arbeit von WEIGERT (251).

Mikromethoden zur Trennung und Bestimmung: S. 1263.

Eigenschaften. Vergleich mit Carotin (s. besonders bei WILLSTÄTTER und STOLL [262], WILLSTÄTTER und MIEG [260]; vgl. auch unter „Lutein"). Xanthophyll bildet prachtvolle, stahlblau pleochroitisch glänzende Krystalle und zwar meist granatrote Täfelchen, die makroskopisch den Carotinkrystallen nicht unähnlich sind. Die gepulverte Substanz ist rot bis ziegelrot und erinnert an Mennige. Unter dem Mikroskop sieht man ein so typisches Bild, daß eine Verwechslung mit Carotin ausgeschlossen ist. Aus Äthylalkohol krystallisieren große, viereckige Tafeln, an den Spitzen rund abgestumpft; aus Methylalkohol lange, schief abgeschnittene Tafeln bzw. flache Prismen, die an den Enden in einer charakteristischen Art „schwalbenschwanzförmig" eingekeilt sind (Abb. 54, S. 1345). Kennzeichnend ist auch die Farbe: Einzelkrystalle sind gelb, dort aber, wo sich zwei oder mehrere Tafeln überdecken, ist die Kreuzungsstelle carotinähnlich rot. Demgegenüber erscheint Carotin auch in dünneren Schichten orangerot, nicht gelb.

Für das Blattxanthophyll findet man meist 173—174° als Schmelzpunkt, oder auch höhere Werte, bis zu 193°. Auf diese Erscheinung, die mit der Uneinheitlichkeit des Xanthophylls (teils auch mit der Säureempfindlichkeit desselben) zusammenhängt, kommen wir noch zurück.

Die Löslichkeit ist typisch und unterscheidend von Carotin, was bereits anläßlich der Besprechung der Entmischungsmethoden hervorgehoben wurde. Xanthophyll löst sich ziemlich leicht in Alkohol, recht leicht in Äther, fast gar nicht in Petroläther. Zum Lösen von 1 g sind ungefähr erforderlich: 700 cm^3

siedender, 5 l kalter Methylalkohol, 300 cm^3 Äther (kochend). Chloroform löst sehr leicht, Schwefelkohlenstoff oder Benzol in der Kälte ziemlich schwer, Phenol spielend, Glycerin gar nicht, heißer Eisessig leicht, schwer und träge bei Zimmertemperatur. SCHERTZ (222) fand folgende Löslichkeiten bei 25° pro Liter: Petroläther 0,0095 g, absoluter Alkohol 0,2015 g, absolutes Methanol 0,1349 g, absoluter Äther 0,952 g.

Man krystallisiert das Blattxanthophyll zweckmäßig zunächst aus Methylalkohol um, dann aber durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Petroläther, denn so werden krystallflüssigkeit-freie Präparate zum Zwecke der Analyse gewonnen. Abscheidungen aus Holzgeist enthalten nämlich etwa 1 Mol. Krystallmethanol, dessen Menge schwanken kann. Die methanolfreie Form ist ockergelb, nicht metallglänzend. Die Entfernung des Krystallmethylalkohols gelingt auch durch gelindes Erwärmen mit Benzin (Siedepunkt 70—80°; KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]).

Tabelle 14 enthält die auffallendsten Unterschiede zwischen den beiden gelben Blattfarbstoffen (vgl. bei WILLSTÄTTER und MIEG [260].

Tabelle 14. Vergleich von Carotin und Xanthophyll.

	Blatt-Carotin	Blatt-Xanthophyll
Zusammensetzung	$C_{40}H_{56}$	$C_{40}H_{56}O_2$
Typische Krystallform	rhombische Täfelchen	schwalbenschwanzförmig eingekerbte Prismen
Farbe in Durchsicht	rot	gelb
Geht bei der Entmischung mit Petroläther-Holzgeist	in die Oberschicht	in die untere Phase
In Petroläther	beträchtlich löslich	unlöslich
In Alkohol	sehr schwer löslich	beträchtlich löslich
In Aceton	recht schwer löslich	leicht löslich
In Schwefelkohlenstoff	spielend löslich	ziemlich schwer

Adsorptionsversuche mit Xanthophyll: EULER und GARD (38) (vgl. auch S. 1262 u. 1263).

Xanthophyll ist stark rechtsdrehend. Über den Betrag der von verschiedenen Autoren sehr abweichend gefundenen Drehvermögens s. S. 1299.

Schwache Xanthophyllösungen sind goldgelb, stärkere orangegelb; die Schwefelkohlenstofflösung ist selbst in beträchtlicher Verdünnung rot, sie hinterläßt aber beim Verdampfen auf Filtrierpapier einen reingelben Fleck, während Carotin einen ziegelroten, Lycopin einen braunroten Fleck liefert (farbige Wiedergabe bei ESCHER [27]).

Eine Xanthophyllösung in CS_2 ist fünfmal farbkräftiger als in Äther.

Xanthophyll ist in Lösung farbschwächer als Carotin, ein einfaches Zahlenverhältnis gibt es aber nicht, da es mit dem Lösungsmittel und mit der Konzentration wechselt (Tabelle 15).

Tabelle 15. Intensitätsverhältnis von Carotin- und Xanthophyllösungen. (Nach WILLSTÄTTER und STOLL [262], S. 244[1].)

Schicht von Carotin (mm)	Schicht von Xanthophyll (mm)	Intensitäts-Verhältnis Carotin: Xanthophyll
a) Je 10^{-6} Mol. Substanz in 200 cm^3 Schwefelkohlenstoff		
12	50	4,1
25,5	87	3,4
38,5	120	3,1
85	180	2,1
b) Je 10^{-6} Mol. Substanz in 200 cm^3; Carotin in Petroläther-Äther, Xanthophyll in Äther		
10	20	2,0
40	60	1,5
91	120	1,3

[1] Vgl. hierzu die abweichenden Angaben von EULER, DEMOLE, KARRER und WALKER (36) sowie den Abschnitt „Lutein".

Sehr verdünnte Lösungen sind nicht vergleichbar, weil sie in der Nuance zu verschieden sind, Carotin mehr rot, Xanthophyll mehr grünstichig.

Spektrum. Die Absorptionskurve des Xanthophylls (in Methanol) wurde nach PUMMERER, REBMANN und REINDEL (205) auf Abb. 50, S. 1258, reproduziert. Für die einfache Ablesung am Gitterspektroskop gilt Tabelle 16. Aus derselben geht deutlich hervor, daß das Xanthophyllspektrum dem des Carotins ähnlich ist, doch sind die Bänder beim sauerstoffhaltigen Pigment gegen das kurzwellige Gebiet verschoben.

Tabelle 16. Spektrum des Blattxanthophylls (5 mg in 1 l). (Nach WILLSTÄTTER und STOLL [262], S. 246[1].)

Lösungsmittel	Schichtdicke (mm)	Band Nr.	
		I.	484——472
Alkohol	5	II.	454——441
		Endabsorption	419—
		I.	488—471
	10	II.	454—440
		Endabsorption	420—
		I.	515 · · · 501
Schwefelkohlenstoff	10	II.	482—469
		III.	—
		I.	516——501
	20	II.	483—467
		III.	447 · · · 441

Neue Messungen von KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (157), mit Angabe der optischen Schwerpunkte (1 mg Blattxanthophyll in 100 cm^3):

a) Alkohol, absoluter (Schichtdicke 5 mm): *480*, *450*, 421 $\mu\mu$.

b) Chloroform (Schichtdicke 10 mm): *486*, *455*, 424 $\mu\mu$[2].

c) Schwefelkohlenstoff (Schichtdicke 10 mm): *505*, *473*, 441 $\mu\mu$.

Ultraviolettspektrum: KAWAKAMI (300).

Brechungsindex von Xanthophyll in Chloroform 1,448 (EULER und JANSSON [43]). — Farbreaktionen von Xanthophyll und Carotin: Tabelle 8, S. 1273.

Chemisches Verhalten.

Xanthophyll gibt weder Säure- noch Carbonylreaktionen. Es ist ein zweiwertiger Alkohol von der Zusammensetzung $HO \cdot C_{40}H_{54} \cdot OH$ (KARRER, HELFENSTEIN und WEHRLI [104]), die ZEREWITINOFF-Bestimmung zeigt nämlich zwei aktive O-Atome an und der Farbstoff läßt sich mit 2 Mol. Fettsäure verestern.

Gegen Säure ist Xanthophyll sehr empfindlich (vgl. besonders bei KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]). Weit größer ist die Beständigkeit gegen Alkali, wodurch die Isolierung als Nebenprodukt des Chlorophylls erleichtert wird (s. dort). Immerhin ist die Beständigkeit begrenzt, denn in methylalkoholischem Kali gelöstes Xanthophyll läßt sich nur träge und unvollständig regenerieren (WILLSTÄTTER und PAGE [261]).

Autoxydation. Xanthophyll gehört zu den luftempfindlichsten Carotinoiden. Die ätherische Lösung bleicht viel rascher aus als die des Carotins. Der feste Farbstoff bindet in einigen Wochen rund 36,5% O; Farbe, Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit gehen dabei verloren (WILLSTÄTTER und MIEG [260]).

Die *Einwirkung von Benzopersäure* verläuft unter Verbrauch von 8 O-Atomen (PUMMERER, REBMANN und REINDEL [205]).

[1] — bedeutet starke, —— schwache, . . . sehr schwache Absorption.

[2] Angaben von EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF (293): *487*, *456* und *428* $\mu\mu$.

Katalytische Hydrierung. In Eisessig werden in Anwesenheit von Platinmohr 11 Mole Wasserstoff gebunden (Beispiel: 0,85 g Substanz, 250 cm³ Eisessig, 1,4 g Pt, Dauer ³/₄ Stunden). *Perhydro-xanthophyll* $C_{40}H_{78}O_2$ ist ein farbloses, dickes Öl, das nach rechts dreht (z. B. $[\alpha]_D^{20} = +28^0$, in Chloroform) und viel leichter löslich ist als der Farbstoff (ZECHMEISTER und TUZSON [281, 282]). Es läßt sich mit Essigsäure zu einem öligen Diacetat $CH_3 \cdot COO \cdot C_{40}H_{76} \cdot OOC \cdot CH_3$ verestern (KARRER und ISHIKAWA [109]).

Im *Verhalten gegen Halogene* ist Xanthophyll dem Carotin ähnlich. Bei der Einwirkung von unverdünntem *Brom* entsteht unter HBr-Abgabe ein sauerstoff-freies Bromid $C_{40}H_{40}Br_{22}$ (WILLSTÄTTER und ESCHER [257]; ESCHER [27]). Brom in Chloroform wirkt milder: es treten 8 Mole Brom ein; dabei kann eine HBr-Entwicklung vermieden und der Halogenverbrauch titriert werden (ZECHMEISTER und TUZSON [282]). Mit *Chlorjod* erinnert die Reaktionsweise nach PUMMERER, REBMANN und REINDEL (205) an das Lycopin, da nach 24 Stunden erst 9,7 Doppelbindungen in Reaktion getreten sind und erst nach 7 Tagen alle 11. — *Xanthophyll-dijodid* $C_{40}H_{56}O_2J_2$ (Mikroaufnahme bei WILLSTÄTTER und MIEG [260])[1]. Zur Darstellung dieses jodärmsten Additionsproduktes, durch dessen Analyse die Molekulargröße von Xanthophyll bestätigt wurde, läßt man viel weniger als die berechnete Menge des Halogens in Äther einwirken. Es werden büschelförmig angeordnete, lange, dunkelviolette, glänzende Prismen abgeschieden (kein Schmelzpunkt).

Synthetische Ester des Xanthophylls (KARRER und ISHIKAWA [109, 110]). In Pyridinlösung lassen sich beide Hydroxyle glatt verestern. Man fügt das Säurechlorid zu, erwärmt und isoliert den Ester z. B. durch Fällen mit Holzgeist. Die Ester liefern praktisch identische Spektren mit Xanthophyll, sie könnten daher in Pflanzenauszügen übersehen werden. Kennzeichnend ist jedoch die *Entmischungsprobe:* die Ester wandern, wie die Farbwachse allgemein, bei der Verteilung zwischen Äther-Petroläther und verdünntem Methanol in die Oberschicht, da sie sich im Gegensatz zum freien Farbstoff viel leichter in Petroläther als in Alkoholen lösen.

Die *Schmelzpunkte* der Ester fallen im allgemeinen mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette. Im Original sind Angaben über folgende Xanthophyllester enthalten (Schmelzpunkte eingeklammert): Diacetat (170⁰), Dipropionat (138⁰), Dibutyrat (156⁰), Divalerat (128⁰), Dicapronat (117⁰), Diönanthat (111⁰), Dicaprylat (108⁰), Dipalmitat (89⁰), Distearat (87⁰), Dibenzoat (ca. 165⁰), Di-p-nitrobenzoat (210⁰). Die letztere Verbindung ist zufolge ihrer außerordentlichen Schwerlöslichkeit zur Abscheidung und Kennzeichnung des Xanthophylls geeignet. Die meisten Ester krystallisieren in Blättchen, das Acetat bildet Drusen.

Äther des Xanthophylls. Es ist schwierig, die Hydroxyle des Xanthophylls zu veräthern. KARRER und JIRGENSONS (111) gelang die Darstellung eines Monomethyläthers (Nadeln, Schmelzpunkt 150⁰). Der Dimethyläther ist noch unbekannt.

Abbau und Konstitution des Xanthophylls: S. 1306.

Isomere Xanthophyllarten. Frage der Einheitlichkeit des Blattxanthophylls. Das in zahllosen Objekten vorkommende Xanthophyll hat man erst aus verhältnismäßig wenigen Pflanzenmaterialien rein isoliert, es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die Natur mehrere Isomere von der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_2$ hervorbringt, die man mit dem Sammelnamen „*Xanthophylle*" belegen kann. Es sind dies *hydroxylhaltige Polyenfarbstoffe mit 40 C-Atomen*, die bei der Verteilung zwischen Petroläther und verdünntem Methanol vorzugsweise die Unterschicht aufsuchen, oder falls sie verestert sind, nach erfolgter Hydrolyse ein solches Verhalten zeigen. Da dieses Merkmal durch die Anwesenheit von mehr als 2 Sauerstoffatomen nicht wesentlich verändert wird, kann man auch die sauerstoffreicheren Pigmente (Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$, Taraxanthin $C_{40}H_{56}O_4$ und Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$) zwanglos in die Reihe der „Xanthophylle" einordnen, und so die Gruppenbezeichnung noch mehr ausdehnen. Das im vorangehenden Abschnitt beschriebene Präparat soll ausdrücklich als „Blattxanthophyll" bezeichnet werden. Sowohl aus chemischen, wie aus physiologischen Gründen ist es naheliegend, daß im intermediären Stoffwechsel auch *Gemische von verschiedenen Xanthophyllarten* entstehen können und die Entscheidung, ob ein chemisches Individuum, oder ein aus sehr

---

[1] In PALMERS (196) Monographie S. 232, Tafel 2, sind die Abbildungen von Xanthophyll-jodid und von Lycopin gegenseitig zu vertauschen.

ähnlichen Komponenten bestehendes Gemenge vorliegt, wird nicht immer leicht sein. Es müssen nämlich wirksame, aber schonende Fraktioniermethoden gefunden werden.

Im vorigen Abschnitt ist das Xanthophyll des grünen Blattes so beschrieben, wie es nach den klassischen Methoden von WILLSTÄTTER und seiner Schule tatsächlich erhalten wird. Der Frage nach der Homogenität von Xanthophyllpräparaten sind die nächsten, zunächst historischen Ausführungen gewidmet.

Namentlich in der botanischen Literatur hat man wiederholt die Ansicht vertreten, daß das Blattxanthophyll aus *mehreren, einander ähnlichen Komponenten* besteht (vgl. z. B. das ausführliche Referat bei PALMER [196], S. 37, 44, 224). TSWETT (240, 241) kam durch Untersuchung von Extrakten, namentlich aus *Plantago* und *Lamium album* mit Hilfe seiner chromatographischen Adsorptionsmethode (S. 1262) zur Überzeugung, daß mindestens 3, vielleicht aber 4 Xanthophylle im Blattpigment vorliegen, die er provisorisch als α-, α'-, α''- bzw. β-Xanthophyll bezeichnet[1]. Die Unterschiede beziehen sich auf das Verhalten bei der Adsorption, auf kleine Differenzen im Spektrum und teils auf eine grüne Reaktion mit alkoholischer Salzsäure. Ähnliche Beobachtungen wurden später z. B. von PALMER und ECKLES (198) an Blätterextrakten aus *Medicago sativa* gemacht. Leider sind die TSWETTschen Xanthophyllarten seinerzeit weder rein dargestellt noch analysiert worden.

Wohl deshalb ließen WILLSTÄTTER und STOLL ([262], S. 234) die Frage nach der Einheitlichkeit des Xanthophylls offen (1913), und sie faßten ihre Meinung folgend zusammen: „Indessen gelangt M. TSWETT anscheinend zu einer noch weitergehenden Auflösung des Blattgelbs. ... TSWETT hält das Xanthophyll von WILLSTÄTTER und MIEG (260) für ein isomorphes Gemisch von zwei oder drei Xanthophyllen, worin α überwiegt. Es ist nicht unmöglich, daß die Annahme des verdienten Botanikers, wie so viele seiner Beobachtungen, zutrifft. Wenn wir die außerordentliche Ähnlichkeit des Xanthophylls der Blätter mit dem Xanthophyll aus dem Hühnereidotter — nur der Schmelzpunkt ist unterscheidend — berücksichtigen, so können wir die Möglichkeit nicht ausschließen, daß die Krystalle des Xanthophylls der Chloroplasten aus sehr ähnlichen isomorphen und isomeren Körpern bestehen, für deren Trennung wir keine präparativen Methoden haben. Indessen wäre es auch möglich, daß bei der chromatographischen Analyse Xanthophyll durch Oxydation, der es in adsorbiertem Zustande besonders leicht unterliegt, Veränderungen erlitten hat." (Vgl. auch WILLSTÄTTER und PAGE [261], S. 254.)

KYLIN (162) findet auf capillar-analytischem Wege 3 Xanthophyllarten im grünen Gewebe, welche als Xantophyll, Phylloxanthin und Phyllorhodin bezeichnet werden.

Auch KARRER, SALOMON und WEHRLI (125) haben Zweifel an der Einheitlichkeit des Xanthophylls aus Blättern geäußert, nachdem sie den Schmelzpunkt ihrer Präparate durch häufiges Umkrystallisieren aus absolutem Methylalkohol bis zu 186—187° (unkorr.) steigern konnten. ZECHMEISTER und TUZSON (282) erhielten aus demselben Brennesselmehl je nach dem angewandten Extraktionsverfahren sehr ungleich drehende, analysenreine Präparate: $[\alpha]_C = +137$ bis 192° und schlossen, daß das Blattxanthophyll aus verschieden drehenden Isomeren besteht. Es lassen sich auch Fraktionen mit $[\alpha]_C = +90$ bis 120° isolieren (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105]).

Die Ansichten über die Existenz von isomeren Xanthophyllen wurden schon frühzeitig dadurch unterstützt, daß es WILLSTÄTTER und ESCHER (258) gelungen war, aus dem Eidotter das schön krystallisierte „Lutein" (Zusammensetzung gleichfalls $C_{40}H_{56}O_2$) abzuscheiden, das in den allermeisten Eigenschaften mit dem Blattxanthophyll übereinstimmt. Ein Xanthophyllpräparat aus Schaf- und Kuhkot steht dem Eierlutein noch näher (H. FISCHER [57], KARRER und HELFENSTEIN [100]).

Eine neue, vergleichende Untersuchung über pflanzliches und tierisches Xanthophyll haben KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158) durchgeführt. Sie fanden, daß das Lutein des Eidotters nicht einheitlich ist, sondern größtenteils aus einer wohldefinierten Xanthophyllart „Lutein" besteht; daneben kommt Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ vor (entdeckt von KARRER, SALOMON und WEHRLI [125] im Maispigment). Lutein bildet *den überwiegenden Hauptbestandteil des Blatt- bzw. Blütenxanthophylls* aus folgenden Ausgangsmaterialien (KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]): a) G r ü n e L a u b b l ä t t e r : Roßkastanie (*Aesculus hippo-*

[1] Diagnose dieser Bezeichnungen: KUHN und BROCKMANN (135).

castanum), Brennessel (*Urtica dioica*), Wiesenklee (*Trifolium pratense*), Gelber Mais (*Zea mays*), Luzerne (*Medicago sativa*), Spinat (*Spinacia glabra*) und Gras.

b) Gelbe Blütenblätter: *Tagetes grandiflora*, *T. erecta*, *T. patula*, *T. nana*, *Helenium autumnale*, *Rudbecchia Neumannii*, *Helianthus annuus* (vorwiegend als Dipalmitinsäureester: „Helenien", S. 1317).

Die Autoren schreiben: „Es ist wohl denkbar, daß in den Chloroplasten der untersuchten Laubblätter unter anderen Vegetationsbedingungen ein Xanthophyll gebildet wird, das verschieden ist von dem, das wir erhalten haben. In *kleinen* Mengen sind sicherlich noch andere Farbstoffe in den Xanthophyllfraktionen enthalten." Die zusammengesetzte Natur des Gesamtxanthophylls wird also prinzipiell auch durch diese Arbeit bestätigt, aber das starke Vorwiegen des als chemische Einzelverbindung definierten Luteins für mehrere Fälle festgestellt. Für die Erklärung von abweichenden Literaturangaben kommt nach KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158) die erstaunliche Säureempfindlichkeit der Xanthophylle in Betracht; so vermag schon 0,00001 n-Oxalsäure den Schmelzpunkt des Luteins um 20° zu senken und gleichzeitig das Drehvermögen um 50° zu steigern[1].

Eine sehr gut definierte Xanthophyllart ist das *Zeaxanthin* $C_{40}H_{56}O_2$ (KARRER, SALOMON und WEHRLI [125]), das im Blattgrün nicht vorkommt, dagegen in Fruchthäuten und Samen recht verbreitet ist, sowohl frei als auch in Form seines Dipalmitinsäureesters Physalien. Inwieweit Lutein und Zeaxanthin Derivate von α- bzw. β-Carotin sind, läßt sich noch nicht abschließend beurteilen (vgl. die Erwägungen von KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS [298]).

Nachfolgend wird erst Lutein, dann Zeaxanthin eingehender geschildert; ihre natürlichen Ester behandelt Abschnitt E.

d) Lutein.

(Bruttoformel $C_{40}H_{56}O_2$ und zwar $HO \cdot C_{40}H_{54} \cdot OH$, genauere Konstitutionsformel unbekannt.

Vor längerer Zeit haben WILLSTÄTTER und ESCHER (258) ein schön krystallisiertes Carotinoid aus dem Hühnereidotter isoliert, das *Lutein* genannt wurde und eine *überraschende Ähnlichkeit mit Xanthophyll* aus grünen Blättern aufweist. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auf die Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_2$ und Eigenschaften in einem solchen Maße, daß zunächst nur der höhere Schmelzpunkt des Luteins 196° (korr.) als Unterscheidungsmerkmal galt. Später wurde ein viel schwächeres Drehvermögen als am Xanthophyll beobachtet: $[\alpha]_C =$ ca. $+70°$ (KARRER und HELFENSTEIN [100]).

Neuestens konnten KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158) durch Anwendung der chromatographischen Analyse (S. 1262) das Eierlutein in folgende zwei isomere Komponenten zerlegen, was auch im Wege der lichtelektrischen Photometrie der Spektren bestätigt wurde (KUHN und SMAKULA [145]):

1. Etwa 70% des Eigelbfarbstoffes besteht aus einer Xanthophyllart $C_{40}H_{56}O_2$, dessen Kennzahlen die folgenden sind: Schmelzpunkt 193° (korr.), $[\alpha]_{Cd} = +160°$ (in Chloroform) bzw. $+145°$ (in Essigester).

2. Daneben kommt, z. B. in einer Menge von 30%, Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ vor (Schmelzpunkt 207° [korr.]; linksdrehend, $[\alpha]_C = -70°$, s. S. 1302).

Für die erstere, quantitativ überwiegende Komponente haben die Autoren den bisher für den Gesamtfarbstoff des Eidotters geltenden Namen „Lutein" beibehalten[2].

[1] Eine Erklärung von *niedrig* gefundenen Drehwerten ergibt sich dadurch natürlich noch nicht. Es wurde z. B. für Xanthophyll aus Gras auch $[\alpha]_C = +90°$ gemessen (KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105]). Es ist fraglich, ob der schwankende Methanolgehalt für die Erklärung solcher Unterschiede hinreicht.

[2] Der Name „Lutein" wird von einzelnen Autoren auch weiterhin auf das natürliche Farbstoffgemisch des Eidotters bezogen (vgl. EULER und KLUSSMANN [314]).

Auch den Pflanzenchemiker interessiert das Lutein, weil es unzweifelhaft vegetabilischen Ursprungs ist und namentlich, da es von KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158) in allen von ihnen untersuchten Fällen als der überwiegende *Hauptbestandteil des Blattxanthophylls* erkannt wurde (vgl. auch KARRER, SALOMON und WEHRLI [125]). Dasselbe Lutein ließ sich aus mehreren gelben Blüten erhalten, in denen es meist in Form seines Dipalmitinsäureesters „Helenien" (S. 1317) vorkommt.

Mikrochemische Trennung von anderen Carotinoiden in Extrakten und *Mikrocolorimetrie*: S. 1263 u. 1260 (KUHN und BROCKMANN [135]).

Isolierung des Luteins aus Brennesseln (KUHN, WINTERSTEIN u. LEDERER [158]; ähnlich verläuft die Aufarbeitung von Kastanienblättern, Klee usw.). 6 kg getrocknete Brennesseln wurden sofort nach dem Mahlen in der Kugelmühle mit 8 l 80proz. Methanol übergossen und in vollkommen gefüllten Pulverflaschen 4 (bis 12) Wochen stehen gelassen. Man saugt auf 6 Nutschen (Durchmesser 40 cm) ab und extrahiert auf den Nutschen der Reihe nach mit insgesamt 8—9 l peroxydfreiem Äther, wobei der Extrakt von Nutsche 1 auf Nutsche 2 kommt usw. Zuletzt wird mit insgesamt 2—3 l Methanol nachgewaschen. Die ersten Chargen waren vollständig extrahiert, die Rückstände auf Nutsche 5 und 6 noch schwach grün.

Die vereinigten Extrakte (11 l) wurden mit 6 l Wasser versetzt, 3 Stunden stehengelassen und die Unterschicht abgetrennt. Die Ätherschicht (6 l) schüttelt man mit 500 cm³ 10proz. methylalkoholischem Kali auf der Maschine, gibt 2 l Wasser zu und vervollständigt die Verseifung über Nacht mit 500 cm³ 3proz. methylalkoholischem Kali. Der Äther wird dann bis zur neutralen Reaktion gegen Phenolphthalein mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im CO_2-Strom auf 300 cm³ eingeengt. Beim Erkalten fielen 1,5 g Lutein aus, beim Einengen auf 150 cm³ weitere 2,0 g, aus dem Filtrat nach Zusatz von 150 cm³ Benzin 1,2 g, aus dessen Mutterlauge nach Entmischen mit 80proz. Methanol 0,8 g und durch Wasserzusatz 0,5 g. Summe 6 g. Nur die letztere Fraktion enthielt etwas Violaxanthin.

Darstellung von Lutein aus Tagetes grandiflora (aus *T. erecta*, *T. patula* und *T. nana* EHRENKREUZ wurde derselbe Farbstoff erhalten). Die frischen Blütenblätter werden bei Zimmertemperatur getrocknet und in der Kugelmühle vermahlen. 200 g Pulver läßt man mit 500 cm³ Petroläther (Siedepunkt 30—50°) 3 Stunden stehen, saugt ab und wäscht mit 250 cm³ Petroläther nach. Zur Verseifung des Luteinesters werden die vereinigten tiefroten Filtrate mit 1 g Natriumäthylat in 20 cm³ 96proz. Alkohol versetzt. Nach etwa 10 Minuten beginnt das Lutein auszukrystallisieren, es wird nach 1—2 Stunden abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Rohausbeute 3,1 g. Man löst das Lutein in 300—400 Teilen Methanol + Äther 1 : 1 und dampft den Äther so weit ab, bis die Krystallisation in der Wärme beginnt. Das Präparat wird am besten durch Entmischung zwischen Petroläther und wäßrigem Methanol und einmalige Krystallisation aus Methanol + Äther gereinigt (KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]).

Darstellung aus der Sonnenblume: vgl. ZECHMEISTER und TUZSON (285). Über *Blütenxanthophylle* vgl. auch die Arbeit von KARRER und NOTTHAFFT (323), sowie S. 1252.

Eigenschaften (WILLSTÄTTER und ESCHER [258], KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]). Lutein ähnelt dem Blätterxanthophyll in außerordentlichem Maße, so daß im allgemeinen auf dessen Beschreibung verwiesen werden darf. Lutein bildet aus Holzgeist umkrystallisiert und langsam abgeschieden, metallglänzende, flache Prismen, die öfters schwalbenschwanzartig eingekerbt sind. Unter dem Mikroskop sind die Kreuzungsstellen orangerot bis rubinrot. Die Krystalle enthalten Methylalkohol. Bei raschem Erkalten scheidet sich der Farbstoff in einer ockergelben, methanolfreien Form ohne Metallglanz ab, deren Umwandlung in die metallglänzende Form unter Methylalkohol zuweilen spontan eintreten kann. Regelmäßig läßt sich die Umlagerung durch gelindes Erwärmen

hervorrufen. Aus Äther-Methanol erhält man immer die metallglänzenden Krystalle.

Rohes Lutein reinigt man am besten durch ein- bis zweimalige Entmischung zwischen Petroläther und Methanol und einmaliges Umkrystallisieren, wobei der Schmelzpunkt über 190° getrieben wird und nur wenig Farbstoff verloren geht.

Vom *Zeaxanthin unterscheidet* sich Lutein durch die größere Löslichkeit in siedendem Methanol (1 : 700 statt 1 : 1550), durch den niedrigeren Schmelzpunkt (193° [korr.] statt 207° [korr.]), sowie durch das Spektrum:

Spektroskopischer Vergleich von Lutein und Zeaxanthin.
(Optische Schwerpunkte in CS_2, nach KUHN und SMAKULA [145][1].)

Zeaxanthin	*517*	*483*	451 $\mu\mu$
Lutein	*508*	*475*	445 $\mu\mu$

In Benzin liegen die Schwerpunkte des Luteins bei *477,5*, *447,5* $\mu\mu$ (KUHN und BROCKMANN [135]).

Resultate der lichtelektrischen Photometrie: KUHN und SMAKULA (145)
Ultraviolettspektrum: KAWAKAMI (300).

Tabelle 17. Unterscheidung von Lutein und Violaxanthin.
(Nach KUHN und WINTERSTEIN [154].)

	Lutein	Violaxanthin
Konzentrierte Ameisensäure (kalt)	löst sich langsam olivgrün	löst sich tiefblau
	bleibt auch in heißem Eisessig gelb	löst sich langsam, grasgrün; bei Erwärmen steigt die Intensität
Pikrinsäure in Äther	in 24 Stunden keine Farbreaktion	in 2 Minuten oliv, dann beständig grasgrün

Mit verdünnten Mineralsäuren gibt Lutein keine Farbreaktion, hingegen erleidet es infolge seiner außerordentlichen Säureempfindlichkeit schon mit Spuren mittelstarker organischer Säure Veränderungen, die sich im Ansteigen des Drehvermögens und Sinken des Schmelzpunktes äußern (Näheres bei KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]).

Natürliches Dipalmitat des Luteins: *Helenien* (S. 1317).

Cucurbitaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$. Unter diesem Namen wurde von SUGINOME und UENO (233) ein Xanthophyllpräparat beschrieben. Für die Isolierung aus den Früchten der *Cucurbita maxima* vgl. S. 1288 unter „Cucurbiten". Körnige, ziegelrote Krystalle mit Metallglanz. In der Durchsicht sind sie braungelb. Schmelzpunkt 183° (korr.), $[\alpha]_C^{20} = +105°$ (in Chloroform). Ameisensäurereaktion: sofort grün. Das gewiß nahe Verhältnis dieses Präparates zum Lutein ist noch unklar.

e) Zeaxanthin.

(Bruttoformel $C_{40}H_{56}O_2$ und zwar $HO \cdot C_{40}H_{54} \cdot OH$, Konstitutionsformel unbekannt.)

Vorkommen. Nachdem schon THUDICHUM darauf hingewiesen hat, daß das Pigment des gelben Maises (*Zea mays*) dem Karottenfarbstoff nahe steht, haben PALMER und ECKLES (198) vermutet, daß Xanthophyll vorliegt. ESCHER beobachtete aber kleine Mengen eines schön krystallisierten Farbstoffes, dessen mikroskopische Form von Blätterxanthophyll und Eierlutein verschieden war (unveröffentlicht). Erst KARRER, SALOMON und WEHRLI (125) ist es gelungen, das Pigment in präparativem Maßstabe analysenrein abzuscheiden und eingehend zu kennzeichnen (KARRER, WEHRLI und HELFENSTEIN [128]).

[1] Für die Spaltbreite korrigiert.

Sie stellen fest, daß das Maiscarotinoid, *Zeaxanthin* $C_{40}H_{56}O_2$ genannt, nicht identisch, sondern isomer mit Xanthophyll ist, von dem es weit mehr als Lutein in seinen Eigenschaften abweicht.

Bei der Verarbeitung von *Zea mays* betrug die Ausbeute nur 0,1—0,2 g Farbstoff aus 100 kg Maismehl, es stehen jedoch ausgiebigere Rohmaterialien zur Verfügung, da Zeaxanthin namentlich in Samen und Fruchthäuten sehr verbreitet ist. Es kommt meist in Form von Fettsäureestern im Gewebe vor, von denen das Dipalmitat unter den Namen „Physalien" bekannt wurde (S. 1313).

Die Isolierung von krystallisiertem Zeaxanthin führte bisher zu folgenden Ergebnissen:

1 kg trockene Kelchblätter des *Physalis Alkekengi* und *Ph. Franchetti* liefern 4 g Zeaxanthin, das als Physalien im Gewebe enthalten war (KUHN und WIEGAND [148], KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [156, 157]).

1 kg frische Bocksdornbeeren (*Lycium halimifolium*) geben nach Hydrolyse des Physaliens 0,4—0,5 g Zeaxanthin (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [277]).

1 kg frische Sanddornbeeren (*Hippophaës rhamnoides*): 0,025 g Zeaxanthin (KARRER und WEHRLI [127]). Auch hier kommt Physalien in der Beere vor (WINTERSTEIN und EHRENBERG [311]).

1 kg Samen des Spindelbaumes (*Evonymus europaeus*): 0,2 g Zeaxanthin, das frei vorliegt (ZECHMEISTER und SZILÁRD [280]; ZECHMEISTER und TUZSON [286]).

Zeaxanthinester sind auch in der Paprikafruchthaut (*Capsicum annuum*) in kleinen Mengen enthalten. Ferner besteht nach KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158) etwa ein Drittel des Eidotterpigments aus Zeaxanthin, dessen Menge durch entsprechende Fütterung gesteigert werden kann. Zeaxanthin kommt auch in Blüten vor, z. B. in *Senecio Doronicum* (KARRER und NOTTHAFFT [323]).

Mikromethoden zur Trennung von anderen Carotinoiden und zur quantitativen Bestimmung nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1263 u. 1260.

Isolierung.

a) Aus Mais (KARRER, WEHRLI und HELFENSTEIN [128]). Je 15 kg grober, stark gelber Maisgrieß wurden fein vermahlen und mit 15 l Alkohol im Extraktionsapparat durch fortwährendes Überdestillieren und Abhebern ausgezogen, bis der abfließende Extrakt nur noch schwach gelb war. Man engt auf wenige Liter ein, versetzt je 1 l Extrakt mit 1 l Benzol und gibt zur dünnflüssigen Lösung in einem Stutzen, unter Umrühren 1 l Wasser zu, wodurch sich das Eiweiß ausscheidet und zusammenballt. Die Masse wird im Koliertuch ausgepreßt, im Scheidetrichter die rote Benzolschicht von der farblosen Schicht getrennt und die filtrierte, mit Natriumsulfat getrocknete Lösung auf dem Dampfbad, später im Vakuum möglichst weit eingeengt. Das zurückbleibende braunrote Öl kocht man 1 Stunde lang im Stickstoffstrom auf dem Wasserbade, unter Rückfluß mit doppeltnormaler methylalkoholischer Kalilauge (0,22 g KOH auf 1 g Öl) und schüttelt nach Zugabe der fünffachen Wassermenge viermal mit je $^1/_2$ Volumen Äther aus (evtl. unter Zusatz von konzentrierter Kochsalzlösung). Die alkalische Schicht verbleibt braunrot. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde auf etwa 750 cm³ eingeengt, filtriert und im Vakuum auf dem Wasserbade vollständig abgedampft. Man kocht die zurückgebliebene, braunrote Masse mit 400 cm³ Ligroin aus, wobei der größere Teil des Farbstoffes ungelöst bleibt. Dieser Rückstand ergibt nach Umkrystallisieren aus absolutem Methylalkohol, Auskochen mit Ligroin und nochmaligem Auskrystallisieren den reinen Farbstoff. Aus den Ligroinextrakten kann noch etwas Zeaxanthin gewonnen werden (vgl. im Original).

Ergiebiger sind die Darstellungsverfahren b und c:

b) Aus Physalien (nach KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157]). Die Lösung von 3 g Physalien in 500 cm³ Äther wird mit 60 cm³ 10proz. methylalkoholischem Kali unter

öfterem Umschütteln 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen und mit 50 cm^3 Wasser versetzt. Man verdünnt die abgetrennte, etwas farbstoffhaltige alkoholische Schicht mit 100 cm^3 Wasser, stumpft mit verdünnter Schwefelsäure ab und schüttelt zweimal mit je 100 cm^3 Äther aus, wobei nahezu aller Farbstoff in den Äther geht. Die mit der Hauptmenge der Ätherlösung vereinigten Ätherauszüge werden sorgfältig, anfangs ohne zu schütteln, mit Wasser gewaschen, bis die Waschwässer beim Ansäuern keine Palmitinsäure mehr ausfallen lassen; sodann wäscht man mit ganz verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser. Beim fortschreitenden Waschen der Ätherschicht beginnt sich Zeaxanthin in glänzenden, schönen Krystallen auszuscheiden. Um ein vorzeitiges Ausfallen zu verhindern, setzt man gegen Ende dem Äther noch etwas Alkohol zu. Ist aller Alkohol ausgewaschen, so krystallisieren 0,30 g Zeaxanthin aus. Die angewärmte ätherische Mutterlauge wird kurz über Natriumsulfat getrocknet; über Nacht schieden sich z. B. 0,25 g Zeaxanthin ab. Die ätherische Lösung liefert beim Einengen auf 50 cm^3 weitere 0,2 g und schließlich die Mutterlauge davon, nach Behandlung mit Petroläther, noch 0,35 g. Einmaliges Umkrystallisieren aus möglichst wenig Chloroform und absolutem Äther genügt zur Reinigung. Ausbeute 70 %, die vermutlich noch zu steigern sein wird.

c) Direkte Darstellung aus Bocksdornbeeren. Die Häute werden durch Einlegen in Alkohol entwässert, getrocknet, vermahlen und mit Äther perkoliert. Man läßt den Auszug 3 Tage über methylakoholischem Kali stehen, versetzt mit Wasser, wäscht die Oberschicht aus und verdampft die getrocknete Ätherlösung. Der Rückstand wird mit Petroläther angerieben, genutscht und mit Petroläther gewaschen (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [277]).

Beschreibung und Verhalten. (Literatur: KARRER, WEHRLI und HELFENSTEIN [128], ferner KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157], KUHN und WINTERSTEIN [154], ZECHMEISTER und CHOLNOKY [277]).

Zeaxanthin krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, langgestreckten Blättchen, die zu Büscheln vereinigt sein können (Abb. 56, S. 1347). Sie sind frei von Krystallmethanol (Unterschied von Blattxanthophyll), erscheinen an Kreuzungsstellen nicht gelbrot, sondern nur dunkler mattgelb und zeigen seltener schwalbenschwanzförmige Einkerbungen. Besonders schön krystallisiert der Maisfarbstoff aus Äthylalkohol, in kurzen, dicken, rhombischen Prismen, die an Carotin erinnern. Bei Überschneidungen dicker Individuen kann hier orangerote bis rubinrote Farbe auftreten. Aus Schwefelkohlenstoff scheidet sich Zeaxanthin auf Zusatz von Petroläther in büschelartig angeordneten Nadeln bzw. Prismen aus, die röter erscheinen als Krystalle aus Methylalkohol.

Makroskopisch bildet Zeaxanthin, aus viel Holzgeist umkrystallisiert, ein dunkelziegelrotes, glänzendes, teils verfilztes Krystallpulver. Präparate aus Äthylalkohol sind oft carotinähnlich; sie bestehen aus prachtvoll stahlblau glänzenden Täfelchen, die ohne optischen Hilfsmittel zu erkennen sind. Rasch aus Alkoholen gefällte Präparate bilden ein ockergelbes Pulver, ohne Metallglanz. Aus Chloroform + Äther erscheinen metallglänzend violette, rautenähnliche Krystalle.

Zeaxanthin ist schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Methanol, leichter in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin und Essigester. Im allgemeinen ist es schwerer löslich als Blattxanthophyll, namentlich in kochendem Methylalkohol (1 : 1550). Es ist merkwürdig, daß sich 0,1 g Zeaxanthin, die in 5—10 cm^3 Eisessig suspendiert ist, auf Zusatz von 5 cm^3 Hexan klar löst, obwohl es von Hexan allein nicht aufgenommen wird. — Bei der Entmischungsprobe ist das Verhalten des Zeaxanthins „xanthophyllartig". — Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch (207° [korr.]). Im Gegensatz zu den Isomeren ist Zeaxanthin linksdrehend: $[\alpha]_C = -70^0$ (in Chloroform), $[\alpha]_{Cd} = -55^0$ (in Essigester).

Die Absorptionsbänder des Zeaxanthins sind gegenüber Lutein und Blattxanthophyll (noch mehr gegen Violaxanthin) nach dem Langwelligen verschoben:

Tabelle 18. Optische Schwerpunkte von Zeaxanthin und Lutein.
(Nach KUHN und WINTERSTEIN [154].)

	Zeaxanthin	Lutein $\mu\mu$
In Schwefelkohlenstoff	*517,0*	*508,0*
	482,0	*475,0*
	450,0	445,0
In Äthylalkohol	*483,0*	*476,0*
	451,5	*446,5*
	423,5	420,0

Betreffs Breite der Bänder kann folgende Messung orientieren: 5 mg Zeaxanthin in 1 l CS_2, Schichtdicke 20 mm: I. 526—507, II. 491—473 $\mu\mu$; Schichtdicke 10 mm: I. 523—506, II. 491—473 $\mu\mu$.

In Benzin liegen die optischen Schwerpunkte für Zeaxanthin bei *483,5*, *451* $\mu\mu$ (KUHN und BROCKMANN [135]), in Chloroform bei *494*, *462* und *429* $\mu\mu$ (EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF [293].

Ergebnisse der lichtelektrischen Photometrie: KUHN und SMAKULA (145).

Das Verhältnis der Konstanten zum Farbstoff aus Hühnereidotter und zum Lutein geht aus Tabelle 19 hervor.

Tabelle 19. Vergleich von Lutein, Eidotterfarbstoff und Zeaxanthin.
(Nach KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [185].)

	Lutein	Gesamtfarbstoff des Hühnereidotters	Zeaxanthin
Schmelzpunkt (korr.)	193°	195—196°	207°
Schwerpunkt des I. Bandes in CS_2	508 $\mu\mu$	509,5	517
$[\alpha]_{Cd}^{18}$ in Essigester	+145°	+70—90°	—55°
Löslichkeit in siedendem Methanol	1 : 700	1 : 1000	1 : 1550

Chemische Umwandlungen. *Autoxydation.* Zeaxanthin oxydiert sich unter Entfärbung an der Luft. Die Anfangsgeschwindigkeit ist kleiner als beim Xanthophyll, erfährt aber später eine namhafte Beschleunigung. In luftgefülltem Exsiccator fanden KARRER, WEHRLI und HELFENSTEIN (128):

Tage	5	10	20	40	70	110	120
Gewichtszuwachs (%)	0,2	1,15	6,5	25,1	33,3	36,7	36,7

Additionsreaktionen. Zeaxanthin besitzt ein den Blattcarotinoiden analoges ungesättigtes System. Wie jene addiert es 11 Mole Wasserstoff, nimmt aus Benzopersäure 8 O-Atome auf und bindet in Chloroform 8 Mole Brom. Die von KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (157) durchgeführte katalytische Hydrierung ergab *Perhydro-zeaxanthin* $C_{40}H_{78}O_2$, das auch bei der Hydrolyse von Perhydro-physalien entsteht (vgl. auch ZECHMEISTER und CHOLNOKY [277]). Farbloses, dickes Öl oder teils krystallisierte Masse. Im Gegensatz zum Xanthophyllderivat linksdrehend: $[\alpha]_C = -24,5°$ (in Chloroform).

Energische Oxydation mit Permanganat ergab nach vorangegangener Ozonisierung die Anwesenheit von sechs Methylseitenketten (ausgeführt mit Physalien, von KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157]). KARRER, WEHRLI und HELFENSTEIN (128) fanden, daß die Oxydation des Zeaxanthins mit Ozon kein Aceton liefert; der Farbstoff schließt sich somit auch hier den Blattcarotinoiden an. Die *Oxydation mit kaltem Permanganat*, nach vorangegangener Ozonisierung, ergibt α,α-Dimethylbernsteinsäure (vgl. die Vorschrift bei KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN [106]), s. auch S. 1273.

Ester des Zeaxanthins. Wie mehrfach erwähnt, liegt im Physalien der natürliche Dipalmitinsäureester des Zeaxanthins vor, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{40}H_{54} \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31}$ (Schmelzpunkt 98°). Nach KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (157) läßt sich die Synthese solcher Gebilde, ausgehend von Zeaxanthin mit Hilfe von Säurechloriden, in Pyridin durchführen (vgl. S. 1315). *Dilaurinsäureester* $C_{11}H_{23}$ COO $C_{40}H_{54}$ OOC $C_{11}H_{23}$ (Schmelzpunkt 104°), *Distearinsäureester* $C_{17}H_{35} \cdot COO \cdot C_{40}H_{54}$ OOC $C_{17}H_{35}$ (Schmelzpunkt 95°).

Diese synthetischen Farbwachse krystallisieren in Formen, die an Physalien erinnern. Weitere Ester: KARRER und NOTTHAFFT (323).

Über die Konstitution der Xanthophylle $C_{40}H_{56}O_2$. Durch ihre empirische Formel $C_{40}H_{56}O_2$ und durch ihr ganzes Verhalten erweisen sich diese sauerstoffhaltigen Polyene als nahe verwandt mit Carotin. Sie addieren bei der katalytischen Hydrierung 11 Mol. Wasserstoff, sie müssen daher, wie Carotin, zwei Ringsysteme enthalten. Auch die Reaktionen mit Benzopersäure, Brom in Chloroform usw. sind übereinstimmend (KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157]; ZECHMEISTER und TUZSON [282]; ZECHMEISTER und CHOLNOKY [277]; PUMMERER, REBMANN und REINDEL [205]).

Die strukturelle Klärung der Xanthophylle umfaßt also zwei Aufgaben, nämlich die Feststellung der zugrunde liegenden Carotinformel und die des Verhältnisses der Xanthophylle dazu. Aus einer Arbeit von KARRER, HELFENSTEIN und WEHRLI (104) ist bekanntgeworden, daß beide O-Atome als *Hydroxyle* vorliegen, daß also die Xanthophylle $C_{40}H_{56}O_2$ *zweiwertige Alkohole* sind.

In eine neue Phase ist auch das Xanthophyllproblem durch die Zerlegung des Carotins in zwei Komponenten getreten. Auf S. 1284 wurde erwähnt, daß im Gesamtkohlenwasserstoff ein stark rechtsdrehendes α-Carotin und ein inaktives β-Carotin vorkommen. Endgültig ist ihr gegenseitiges Strukturverhältnis noch nicht geklärt, und man kann auch derzeit nicht sagen, ob jedem von ihnen eine natürliche Xanthophyllart entspricht. Denkbar wäre z. B., daß Lutein ein Dioxy-α-Carotin, Zeaxanthin aber Dioxy-β-Carotin ist[1]. Es muß übrigens betont werden, daß theoretisch sehr viele Dioxy-carotine existieren könnten, da sowohl die Lage der Doppelbindungen als auch die Stellung der Hydroxylgruppen variieren kann und zudem reichliche Möglichkeit für Cis-trans-isomerie vorliegt. Wie so oft, scheint aber die Natur auch hier nur wenige Kombinationen zu bevorzugen.

Die bisherigen *Abbauversuche* (KARRER, WEHRLI und HELFENSTEIN [128], teils mit WETTSTEIN [106]; KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105]; NILSSON und KARRER [188]) ergaben ein recht einheitliches Bild. Sowohl Blattxanthophyll als auch Lutein und Zeaxanthin liefern beim oxydativen Abbau, wie Carotin, Dimethylmalonsäure und α,α-Dimethylbernsteinsäure, während α,α-Dimethylglutarsäure, die als dritte Carbonsäure beim Carotinabbau auftritt, hier fehlt. Beide Ringe sind also in den Xanthophyllen derart durch Hydroxylgruppen substituiert, daß die Bildungsmöglichkeit von Dimethylglutarsäure entfällt.

Die optische Aktivität des Xanthophylls aus Blättern ist nicht allein durch die Anwesenheit der Hydroxyle bedingt, sondern man erhält einen schwach rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, wenn die OH-Gruppen durch Brom ersetzt und die Halogenatome reduktiv entfernt werden.

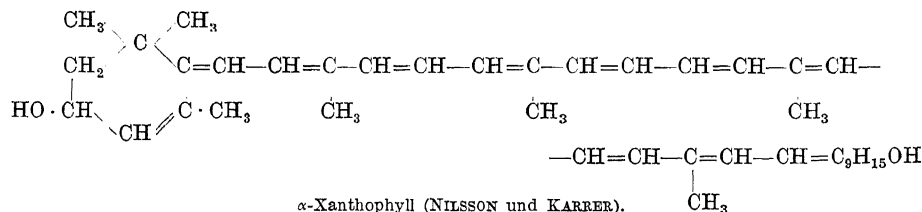
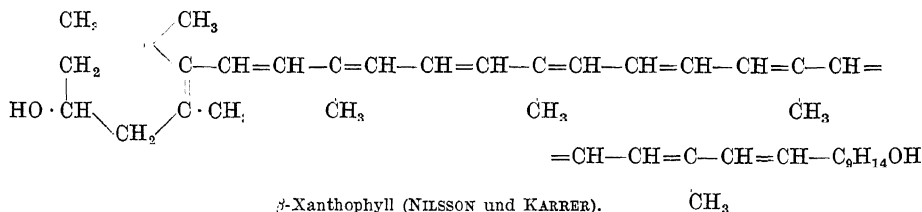
Auf Grund der gegenwärtig vorliegenden Daten stellen NILSSON und KARRER (188) folgende Formeln zur Diskussion:

```
CH3      CH3
   \   /
CH2  C—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—CH=C—CH=
|        ||      |           |              |
HO·CH   C·CH3   CH3         CH3            CH3
    \  /
    CH2
               =CH—CH=C—CH=CH—C9H14OH
                      |
                     CH3
```

β-Xanthophyll (NILSSON und KARRER).

```
CH3      CH3
   \ C /
CH2    C=CH—CH=C—CH=CH—CH=C—CH=CH—CH=CH—C=CH—
|      |        |           |              |
HO·CH  C·CH3   CH3         CH3            CH3
    \ //
     CH
               —CH=CH—C=CH—CH=C9H15OH
                      |
                     CH3
```

α-Xanthophyll (NILSSON und KARRER).

---

[1] In einer neuen Arbeit haben KARRER, MORF, KRAUSS und ZUBRYS (298) das Zeaxanthin (aus Physalis) zu einem optisch inaktiven Kohlenwasserstoff abgebaut. Dies erlaubt die Schlußfolgerung, daß das *Zeaxanthin ein Derivat des optisch inaktiven β-Carotins ist.* Wie die genannten Forscher betonen, sind die Beziehungen des Zeaxanthins zum Blattxanthophyll damit noch nicht vollständig geklärt (Näheres im Original).

Xanthophyllartige Farbstoffe mit 4 und 6 Sauerstoffatomen. Während Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ und Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$ seit längerer Zeit bekannt sind, wurden neuerdings zwei Carotinoide von der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_4$ isoliert: Violaxanthin und Taraxanthin (KUHN und WINTERSTEIN [154], KUHN und LEDERER [140]). Es ergibt sich also die schöne Reihe:

$C_{40}H_{56}$ Carotin
$C_{40}H_{56}O_2$ Xanthophyll, Lutein, Zeaxanthin
$C_{40}H_{56}O_4$ Violaxanthin, Taraxanthin
$C_{40}H_{56}O_6$ Fucoxanthin

Wie ersichtlich, sind stets eine gerade Anzahl von Sauerstoffatomen in das Farbstoffmolekül eingetreten, was sicherlich nicht auf Zufall beruhen kann, dessen Bedeutung aber noch nicht klar liegt.

f) Violaxanthin.

(Bruttoformel $C_{40}H_{56}O_4$, Konstitutionsformel unbekannt.)

In den Blütenblättern des gelben Stiefmütterchens (*Viola tricolor*) ist nach KUHN und WINTERSTEIN (154) neben Quercitrin ein Farbwachs enthalten, dessen Verseifung Violaxanthin liefert. Violaxanthin kommt neben Xanthophyllen auch in anderen Blüten (*Calendula officinalis:* ZECHMEISTER und CHOLNOKY [278], *Tragopogon pratensis, Laburnum, Sinapis officinalis:* KARRER und NOTTHAFFT [323]), sowie in grünen Blättern vor (*Aesculus hippocastanum*: KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER [158]). Es ist offenbar mit dem von TSWETT als β-Xanthophyll bezeichneten, aber nicht isolierten Farbstoff identisch.

Nachweis. Das auffallendste Kennzeichen des Violaxanthins ist seine *blaue Farbenreaktion mit Salzsäure,* welche von Xanthophyllen im engeren Sinne nicht gegeben wird, wohl aber von Fucoxanthin und Capsanthin.

Daß die Reaktion nicht allein durch die große Anzahl von Sauerstoffatomen bedingt ist, zeigt das negative Verhalten des isomeren Taraxanthins $C_{40}H_{56}O_4$ (S. 1309). Man führe die Probe mit verseiften Extrakten aus, da das Farbwachs des Violaxanthins die Reaktion nicht gibt und wende stets Äther als Lösungsmittel an. 18proz. Salzsäure nimmt aus Äther nichts auf, 19proz. läßt nach einiger Zeit eine schwache Blaufärbung an der Grenzschicht erkennen, 20,5proz. Säure bläut die Grenzschicht sofort, stärkere Salzsäuren färben sich momentan blau[1]. — Andere Farbenreaktionen s. unten. — Charakteristisch ist auch das Spektrum: der erste Schwerpunkt ist in Schwefelkohlenstoff gegen Zeaxanthin um 16,5 $\mu\mu$, gegen Lutein um 7,5 $\mu\mu$ nach dem Kurzwelligen verschoben (Tabelle 21, S. 1309).

Mikrochemische Bestimmung und *Trennung* von anderen Carotinoiden nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1260 u. 1263.

Isolierung. Die Blüten, die fast keine „Augen" (Anthocyan) besaßen, von Stengeln und Kelchen befreit und getrocknet waren, wurden fein vermahlen: 8000 Blüten lieferten 400 g Trockenpulver. Man hat je 100 g davon mit 600 cm³ Petroläther (Siedepunkt 30—50°) bei Zimmertemperatur, unter CO_2 3 Tage lang aufbewahrt. Dann wurde abgesaugt, mit 200 cm³ Petroläther nachgewaschen und nochmals mit 400 cm³ Petroläther stehen gelassen. Das erschöpfte Pulver ist von Quercitrin gelb gefärbt. Die Auszüge enthalten Ester des Violaxanthins, die man durch Einengen auf 10 cm³ und fällen mit 40 cm³ Methanol als ein bald erstarrendes Öl gewinnen kann.

[1] Dieselbe Reaktion gibt das Xanthophyll der Orangenschale (*Citrus aurantium*; VERMAST [247] sowie ZECHMEISTER und TUZSON [287]).

Die vereinigten Lösungen in Petroläther (aus 100 g Blütenmehl) versetzt man mit 10 cm³ 10proz. Natriumäthylat und 20 cm³ 99proz. Alkohol. Sollte dabei Entmischung stattfinden, so gibt man noch absoluten Alkohol zu, bis die Lösung homogen geworden ist. Unter Stickstoff läßt man über Nacht stehen und überzeugt sich durch Entmischen einer Probe mit 1 Tropfen Wasser, daß die Verseifung vollständig ist. Man entmischt dann durch Zugabe von 20 cm³ 90proz. Methanol und vervollständigt die Entmischung, indem man noch dreimal mit je 10 cm³ 90proz. Methanol durchschüttelt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden dreimal mit je 50 cm³ Petroläther extrahiert, wobei eine kleine Menge des Violaxanthins in den Kohlenwasserstoff übergeht. Diese wird daraus durch zweimaliges Entmischen mit je 5 cm³ 90proz. Methanol gewonnen.

Die gesammelten alkoholischen Lösungen (80—90 cm³) überschichtet man im Scheidetrichter mit 50 cm³ Petroläther (Siedepunkt 60—70°) und gibt unter Schütteln bis zur milchigen Trübung Wasser zu. Unter starkem Schütteln fährt man mit der Zugabe von Wasser nunmehr tropfenweise fort, bis sich die in der Grenzschicht ausfallenden Krystalle nicht mehr vermehren oder anfangen harzig zu werden. Nach einigem Stehen wird abgesaugt und mit Petroläther (Siedepunkt 60—70°) nachgewaschen. Der Farbstoff wird noch feucht in ca. 5 cm³ Methanol und 20 cm³ Äther gelöst. Nach dem Filtrieren dampft man vorsichtig ein, bis in der Wärme die Krystallisation eben beginnt. Beim Erkalten scheiden sich etwa 50 mg Violaxanthin aus, die bei 194° und nach Umkrystallisation aus Methanol oder Schwefelkohlenstoff bei 198—199° (korr.) schmelzen. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere 20 mg gewinnen. Ausbeute: 0,05—0,07% des trockenen Blütenpulvers.

Beschreibung. Aus Methanol: braungelbe, an beiden Seiten abgeschrägte Prismen von monoklinem Habitus, ohne Metallglanz, ohne Krystallmethylalkohol. Unter dem Mikroskop erscheinen die Kreuzungsstellen dunkler, nicht feurigrot, an den Enden fehlen schwalbenschwanzförmige Einkerbungen. Die Krystalle erinnern weit mehr an Zeaxanthin als an Lutein. Die Strichfarbe auf weißem Ton stimmt mit derjenigen der genannten Xanthophylle überein. Besonders schön, in $^1/_2$ cm langen, glänzenden rötlichbraunen Spießen krystallisiert Violaxanthin beim langsamen Erkalten aus Schwefelkohlenstoff. Auch eine Mischung von wenig Äther und Methanol ist sehr geeignet. Schmelzpunkt 199—199,5° (korr., unter Zersetzung)[1]. Violaxanthin dreht nach rechts, aber viel schwächer als Lutein: $[\alpha]_{\mathrm{Cd}}^{20} = +35^0$ (in Chloroform).

Farbenreaktionen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Violaxanthin mit tiefindigoblauer, in konzentrierter Ameisensäure mit tiefblauer, in kaltem Eisessig langsam mit grasgrüner Farbe (Lutein bleibt auch in heißem Eisessig gelb). Die ätherische Lösung wird durch Pikrinsäure in Äther nach etwa 2 Minuten oliv, nach 5 Minuten beständig grasgrün (Lutein gibt in 24 Stunden keine Farbreaktion mit Pikrinsäure). Das Verhalten gegen Salzsäure wurde oben besprochen; für weitere Farbenreaktionen vgl. im Original.

In der *Entmischung* zwischen wäßrigem Methylalkohol und Petroläther nimmt Violaxanthin eine Mittelstellung zwischen Lutein und Fucoxanthin ein. 10 cm³ gleich konzentrierte Lösungen in Äther-Petroläther (1 : 1) wurden viermal mit je 2 cm³ 70proz. Methanol ausgeschüttelt, wobei ca. doppelt soviel Violaxanthin als Lutein in die Unterschicht ging. Die beiden alkoholischen Lösungen wurden mit 5 cm³ Äther-Petroläther geschüttelt: Lutein ging quantitativ, Violaxanthin nur zum Teil in die obere Schicht.

Tabelle 20 zeigt, daß Violaxanthin in manchen Eigenschaften zwischen Lutein und Fucoxanthin steht.

[1] KARRER und MORF (117) geben einen um 8° höheren Schmelzpunkt an.

Tabelle 20. Vergleich von Lutein, Violaxanthin und Fucoxanthin. (Nach KUHN und WINTERSTEIN [154]).

	Lutein $C_{40}H_{56}O_2$	Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$	Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$
Löslichkeit in siedendem Methanol	1 : 700	1 : 400	1 : 60
Entmischung zwischen 70proz. Methanol und Petroläther	alles oben	teils oben	fast alles unten
Pikrinsäure in Äther . . .	keine Reaktion	Salzbildung	Salzbildung
25proz. Salzsäure	keine Reaktion	Blaufärbung	Blaufärbung
30proz. alkoholisches Kali .	unverändert	unverändert	stark verändert

Spektrum. In bezug auf die Absorptionsbänder geht das Verhältnis zu Zeaxanthin und Lutein (aus *Tagetes*) aus Tabelle 21 hervor, die optische Schwerpunkte enthält. Die Bänder des Violaxanthins sind besonders scharf.

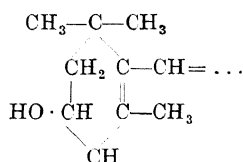
Tabelle 21. Vergleich der Absorptionsspektren von Zeaxanthin, Lutein und Violaxanthin. (Optische Schwerpunkte in 1-mm-Cuvetten, unter Verwendung von Kupferoxydammoniak als Blaufilter bestimmt; nach KUHN und WINTERSTEIN [154].)

	Zeaxanthin $\mu\mu$	Lutein $\mu\mu$	Violaxanthin $\mu\mu$
In Schwefelkohlenstoff	*517,0*	*508,0*	*500,5*
	482,0	*475,0*	*469,0*
	450,0	445,0	440,0
In Äthylalkohol	*483,0*	*476,0*	*471,5*
	451,5	*446,5*	*442,5*
	423,5	420,0	*417,5*

Spektren in Chloroform, Methanol: vgl. im Original. In Benzin betragen die Wellenlängen für die Schwerpunkte des Violaxanthins: *472*, *443* $\mu\mu$ (KUHN und BROCKMANN [135]).

Chemisches Verhalten und Konstitution. Die katalytische Hydrierung zeigt elf Doppelbindungen an. Der Perhydrokörper ist ein farbloses, zähes, linksdrehendes Öl. Die Sauerstoffatome müssen zumindest teilweise, wie im Xanthophyllmolekül, als OH-Gruppen vorliegen, um die Veresterung mit Fettsäuren erklären zu können. Nach dem Ergebnis der ZEREWITINOFF-Bestimmung scheinen alle 4 O-Atome Hydroxylen anzugehören (KUHN und WINTERSTEIN [154]); in den Versuchen von KARRER und MORF (117) konnten auf diesem Wege nur drei aktive Wasserstoffatome nachgewiesen werden.

Nach den letztgenannten Autoren liefert Violaxanthin beim Abbau mit Permanganat wie Xanthophyll, Zeaxanthin und α-Carotin, α,α-Dimethylbernsteinsäure $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ und enthält wahrscheinlich, wie jene, ein Ringsystem nachstehender Form:

```
      CH3—C—CH3
         /    \
       CH2    C—CH=...
        |     ||
  HO · CH     C—CH3
         \   /
          CH
```

g) Taraxanthin.

(Bruttoformel $C_{40}H_{56}O_4$, Konstitutionsformel unbekannt.)

Dieses Isomere des Violaxanthins (s. oben) wurde von KUHN und LEDERER (140) in den Löwenzahnblüten (*Taraxacum officinale*) entdeckt, die auch Xantho-

phyll von der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_2$ enthalten (KARRER und SALOMON [124]). PALMER ([196], S. 70) hat neben viel Carotin mindestens drei Xanthophyllkomponenten spektroskopisch nachgewiesen. Wahrscheinlich liegt auch Violaxanthin vor. Alle diese Farbstoffe sind verestert und bilden ein Polyenwachs im Gewebe. Gleichfalls als Ester ist Taraxanthin in den Blüten des Huflattichs (*Tussilago farfara*) enthalten und wurde von KARRER und MORF (322) daraus isoliert.

Mikrochemische Bestimmung und *Trennung* des Taraxanthins von anderen Carotinoiden nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1260 und 1263.

Isolierung. Bei der verwickelten Zusammensetzung des Gesamtxanthophylls im Löwenzahn gelingt es nicht, die einzelnen Komponenten durch Krystallisationsmethoden zu trennen. Es wurde daher a) ein krystallisiertes Xanthophyllgemisch (im weiteren Sinne) isoliert und sodann b) dasselbe mit Hilfe der Adsorptionsmethode zerlegt:

a) Die Droge (15000 Blüten ohne Kelche, getrocknet und gemahlen = 850 g) wurde mit einem Gemisch von je 2 l Aceton und Petroläther (Siedepunkt 30—50°) unter CO_2, bei Zimmertemperatur extrahiert (3 Tage), nachgewaschen und das Filtrat mit Wasser entmischt, wobei aller Farbstoff in die obere Schicht ging. Die letztere hat man von Aceton durch Auswaschen befreit und dann mit 90proz. Methanol durchgeschüttelt, schließlich mit 100 cm³ 5proz. alkoholischem Kali und 200 cm³ absolutem Alkohol versetzt und 4 Stunden geschüttelt. Bei der Entmischung durch Wasser ging ein Teil der Farbstoffe in die Unterschicht. Der Rest wurde durch Wiederholung der Hydrolyse (14 Stunden) in freies Xanthophyll verwandelt.

Die erste alkoholische Lösung hat man mit Benzin (Siedepunkt 70—80°) überschichtet und durch Zusatz von Wasser den Farbstoff zusammen mit viel Farblosem gefällt. Durch Krystallisation aus Methanol ließ sich ein Teil der Begleitstoffe entfernen. Der in der Mutterlauge enthaltene Farbstoff wurde, nach Überschichten mit Benzin, durch Wasser erneut in der Grenzschicht ausgefällt. Bei der Behandlung mit Aceton blieb die Hauptmenge der Begleitstoffe ungelöst. Die Acetonlösung wurde verdampft, der Farbstoff zwischen Methanol-Petroläther entmischt, ausgefällt und aus Äther-Methanol umkrystallisiert. Ausbeute: 10 mg. Glitzernde Prismen, Schmelzpunkt 179—180° (korr.).

Die zweite alkoholische Lösung war viel ärmer an Begleitstoffen und lieferte nach Überschichten mit Benzin auf Zusatz von Wasser 250 mg Xanthophyll. Nach Umscheidung aus Methanol ergab die Mutterlauge 155 mg glänzende Prismen, die Analysenwerte zwischen $C_{40}H_{56}O_2$ und $C_{40}H_{56}O_4$ lieferten.

b) Je 40 mg Farbstoff wurden in 25 cm³ Benzol und 75 cm³ Benzin gelöst und durch eine Säule von Calciumcarbonat (Durchmesser 10 cm, Höhe 15 cm) gesaugt. Es wurde mit 2 l Lösungsmittelgemisch nachgewaschen und die 10 cm tiefe Farbschicht in 5 Zonen zerlegt, die nach dem Eluieren mit Methanol in der Reihenfolge von oben nach unten folgende Schwerpunkte (in CS_2) ergaben: I. *502, 472* $\mu\mu$; II. *502, 469* $\mu\mu$; III. *504, 471* $\mu\mu$; IV. *507, 474* $\mu\mu$; V. *508, 475* $\mu\mu$. Der Farbstoff der Zonen I und II wurde vereinigt und unter Benzin durch Wasser ausgefällt. Nach dem Trocknen wurde in 25 cm³ Benzol und 75 cm³ Benzin gelöst und der Adsorptionsversuch wiederholt. Die nun erhaltenen Farbzonen II—V wurden mit Methanol eluiert, vereinigt, unter Benzin mit Wasser gefällt und aus Methanol umkrystallisiert. Ausbeute 40 mg Taraxanthin aus 200 mg krystallisiertem Xanthophyllgemisch (KUHN und LEDERER [140]).

Eigenschaften und Verhalten. Kupfrig glänzende, abgeschrägte, feine Prismen. Schmelzpunkt 184,5—185,5° (korr.). Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_{\mathrm{Cd}}^{24} = +200°$. Die Löslichkeit ist dem Violaxanthin sehr ähnlich, ebenso auch die Farbe. Wesentliche Unterschiede bestehen jedoch im Schmelzpunkt, Drehvermögen und Basizität, während die Absorptionsspektren überraschend zusammenfallen (Tabelle 22):

Tabelle 22. Vergleich von Taraxanthin und Violaxanthin.

	Schmelzpunkt, korr.	$[\alpha]_{Cd}$ in Essigester	25 proz. HCl + Farbstoff in Äther	Schwerpunkte (in CS_2)
Taraxanthin . . .	184—185°	+200°	keine Reaktion	*501, 469,* 441
Violaxanthin . . .	199—199,5°	+ 35°	Blaufärbung	*500,5, 469,0,* 440

Schwerpunkte in Benzin für beide Farbstoffe: *472, 443* μμ (KUHN und BROCKMANN [135]).

In Übereinstimmung mit Violaxanthin, nimmt Taraxanthin 11 Mol. Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung auf und ergibt bei der Bestimmung nach ZEREWITINOFF 4 OH-Gruppen.

Nach KUHN und LEDERER (140) ist die Isomerie von Taraxanthin und Violaxanthin von anderer Art als die von Lutein und Zeaxanthin. Die letzteren sind in ihren Absorptionsspektren deutlich verschieden, wonach das System konjugierter Doppelbindungen Unterschiede aufweisen dürfte. Die beiden Xanthophylle mit vier Sauerstoffatomen zeigen dagegen nahezu übereinstimmende Spektren, so daß sie sich vermutlich nur durch die Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden. Ungleich gestellte Hydroxyle würden die Unterschiede im Drehungsvermögen und das abweichende Verhalten gegen Salzsäure erklären.

h) Anhang: Rhodoxanthin und verwandte Farbstoffe.

Als „Rhodoxanthin" oder „rotes Xanthophyll" wird ein carotinoider Farbstoff bezeichnet und als ein Xanthophyllisomeres angesprochen. MONTEVERDE und LUBIMENKO (182) fanden es in Blattauszügen von *Selaginella, Taxus, Potamogeton, Gnetum* usw. vor, TSWETT (243) in Winternadeln von Coniferen („Thujorhodin"). Die Absorptionsbänder sind in CS_2, verglichen mit Xanthophyll verschoben. Ähnliche Beobachtungen haben auch andere Autoren gemacht (PRÁT [203]). LIPMAA (170) bestätigt die Anwesenheit von Rhodoxanthin in einer weiteren Reihe von Pflanzen und gibt Trennungsverfahren von Xanthophyll an, namentlich unter Anwendung von Calciumcarbonat als Adsorbens. Der Farbstoff wird als eine in der Durchsicht schwarz erscheinende, glänzende, rotbraune krystallisierte Substanz beschrieben, die wenig autoxydabel ist und mit Alkali in Verbindung eingeht. Eine Isomerie mit Xanthophyll lehnt LIPMAA ab und hält sein Rhodoxanthin für ein sauerstoffreicheres Carotinoid, etwa von der Art des Fucoxanthins. — Vor einigen Jahren hat auch KYLIN (161, 162), in dessen Arbeiten die Literatur kritisch besprochen ist, mittels der capillaranalytischen Methode einen in vielen grünen Blättern untergeordnet vorkommenden roten Farbstoff („Phyllorhodin") nachgewiesen, den er mit den Präparaten von MONTEVERDE und LUBIMENKO (181, 182) oder von LIPMAA (167—170) nicht für identisch ansieht. Die capillaranalytischen Versuche KYLINS deuten auf die Anwesenheit von vier Carotinoiden in grünen Pflanzenteilen hin: Carotin, Xanthophyll, Phyllorhodin und Phylloxanthin, von denen die drei letzteren Xanthophyllarten sind.

Dieses ganze Gebiet muß noch als chemisch ungeklärt bezeichnet werden, da es an analytischen Daten fehlt, welche die Einheitlichkeit und Reinheit der Präparate gewährleisten würden. Insbesondere *ist es zweifelhaft, ob und in welchen Fällen eine Isomerie mit Xanthophyll* $C_{40}H_{56}O_2$ *besteht. Auch das Verhältnis zu Violaxanthin und Taraxanthin* (s. oben) *bleibt noch zu klären.*

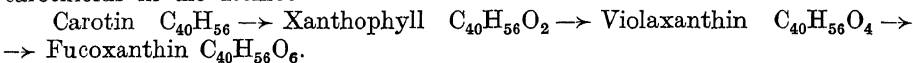
i) Fucoxanthin.

(Bruttoformel $C_{40}H_{56}O_6$, Konstitutionsformel unbekannt.)
(Vgl. auch den Abschnitt „Algenfarbstoffe".)

Das Phäophyceen-carotinoid Fucoxanthin scheint in höheren Pflanzen nicht vorzukommen und wird im Abschnitt „*Algenfarbstoffe*" abgehandelt. Dortselbst werden auch die Methoden von WILLSTÄTTER und PAGE (261) geschildert, denen man die erste erfolgreiche chemische Behandlung des Braunalgenfarbstoffes verdankt (Isolierung, Nachweis, Bestimmung neben Chlorophyll, Carotin und Xanthophyll, Beschreibung, empirische Formel). Andererseits hat aber die neueste Erforschung der Pflanzenpolyene so nahe (zum Teil schon von WILLSTÄTTER und PAGE [261] vermutete) Beziehungen zwischen Fucoxanthin und den übrigen Carotinen aufgedeckt, daß es erwünscht ist, den interessanten Braun-

algenfarbstoff auch im Zusammenhang mit den Carotinoiden höherer Pflanzen, von diesem Gesichtspunkte aus zu besprechen.

Es wäre von bedeutendem pflanzenphysiologischem Interesse, könnte man diese Beziehungen durch genaue Strukturformeln belegen. Erst dann wäre ersichtlich, wie der Weg der natürlichen Polyensynthese unter den speziellen Lebensbedingungen der Braunalgen von dem „normalen" der höheren Landpflanzen abzweigt. Ein Schritt in dieser Richtung ist die sichere Einordnung des Algencarotinoids in die Reihe:

Carotin $C_{40}H_{56}$ → Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ → Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$ → → Fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$.

Fucoxanthin ist ein schön krystallisierter Farbstoff (Tafel II) vom Schmelzpunkt 159,5—160,5° (korr.), das nach rechts dreht: $[\alpha]_C^{18} = +72,5°$ (± 9°, in Chloroform; KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF [105]). Spektrum (5 mg in 1 l Alkohol, Schichtdicke 5 mm):

I. 486—469 $\mu\mu$; II. 455—440 $\mu\mu$; III. 440 $\mu\mu$.

Absorptionsmaxima in Chloroform: 492 und 457 $\mu\mu$ (EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF [293]).

Die auffallendste *chemische Eigenschaft* des Fucoxanthins wird von WILLSTÄTTER und PAGE (261) wie folgt beschrieben (1914): „Die verschiedenen Carotinoide geben die bekannte tiefblaue Farbreaktion nur mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Fucoxanthin allein besitzt viel bedeutendere *basische Eigenschaften,* welche in der Bildung von Oxoniumsalzen zutage treten. Es reagiert so wie ein schwächeres Amin mit Mineralsäure, von 30proz. *Salzsäure* z. B. wird die ätherische Lösung sofort entfärbt, und die saure Schicht wird prachtvoll blauviolett, in großer Verdünnung himmelblau. Dabei entsteht ein beständiges Farbsalz, welches vier Atome Chlor enthält ..." Diese Sonderstellung des Fucoxanthins besteht heute nicht mehr. Auch Capsanthin $C_{35}H_{50}O_3$ zeigt dieselben Erscheinungen und was interessanter ist, wurde ein ganz ähnliches Verhalten an dem Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$ beobachtet (KUHN und WINTERSTEIN [154]). Auf welchem konstitutionellen Merkmal diese Basizität beruht, ist unbekannt; WILLSTÄTTER und PAGE (261) haben Pyronringe im Braunalgen-carotinoid vermutet.

Daß die Häufung der Sauerstoffatome allein nicht genügt, zeigt der vollständige Mangel von basischen Eigenschaften des mit Violaxanthin isomeren Taraxanthins $C_{40}H_{56}O_4$ (KUHN und LEDERER [140]).

Unterscheidung von Fucoxanthin und Violaxanthin S. 1308—1309.

Neuerdings haben KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF (105) das Studium des Fucoxanthins (aus *Fucus vesiculosus*) wieder aufgenommen. Nach ihren Analysen lautet die Bruttoformel nicht $C_{40}H_{54}O_6$, sondern $C_{40}H_{56}O_6$. Dadurch wird der Zusammenhang mit Carotin und Xanthophyll noch enger, für die Bindungsweise des Sauerstoffs sagt allerdings auch die neue Formel zunächst nichts aus. Bestimmungen nach ZEREWITINOFF zeigen aber, daß mindestens 4 O-Atome als Hydroxyle vorliegen; möglicherweise haben 1—2 Sauerstoffatome keinen Hydroxylcharakter. Durch katalytische Hydrierung ließen sich zehn Doppelbindungen nachweisen.

Auch der *Abbau* mit Permanganat ergab eine nahe konstitutionelle Verwandtschaft mit den Blattcarotinoiden. Es wurden nämlich Essigsäure (4,5 Mole) und Dimethyl-malonsäure isoliert (α, α-Dimethyl-bernsteinsäure, das aus Xanthophyllen erhalten wird, fehlt unter den Abbauprodukten). Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nunmehr die baldige Klärung der Fucoxanthinstruktur und der Beziehungen zu Carotin und Xanthophyll erhofft werden kann.

Vereinfachte Isolierung von Fucoxanthin aus Braunalgen nach KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF (105). 15 kg in der Fleischhackmaschine zerkleinerte, lufttrockene Algen wurden mit 22 l 90proz. Alkohol nach mehrmaligem Umrühren über Nacht stehen gelassen und auf Koliertuch abgenutscht. Die Lösung hat man in zwei Portionen nacheinander in 3 l Petroläther gegossen, durchgeschüttelt und mit 1 l Wasser verdünnt. Nach vier-

stündigem Stehen befand sich der größte Teil des Chlorophylls im Petroläther, während die alkoholische Unterschicht rein braun gefärbt war. Zur vollständigen Abtrennung des Chlorophylls hat man nochmals mit 3 l Petroläther ausgeschüttelt.

Nun wurde die alkoholische Lösung mit 1,5 Volumen destilliertem Wasser gut vermischt, zum Abschluß der Luft mit wenig Petroläther überschichtet und 24 Stunden stehengelassen. Der größte Teil des Fucoxanthins hat sich an der Oberfläche als brauner Niederschlag angesammelt und der kaum gefärbte untenstehende Flüssigkeitsanteil konnte abgelassen werden. Jetzt hat man abgenutscht, das Roh-fucoxanthin in warmem Methylalkohol gelöst und mit 1 Volumen Wasser gefällt. Es wurde in möglichst wenig siedendem Methylalkohol aufgenommen und die Lösung heiß filtriert. Nach dem Erkalten schied sich ein beträchtlicher Teil des prachtvoll krystallisierten Farbstoffes aus. Der Rest wurde durch Zusatz von wenig Wasser nach zwölfstündigem Aufbewahren im Eisschrank abgeschieden. Der letztere Anteil bedarf weiterer Krystallisation aus absolutem Methanol. Reinausbeute 2 g. Für die Analyse krystallisiert man aus Äther + Petroläther um. Es ist zweckmäßig, alkoholisch-wäßrige Lösungen zum Abschluß der Luft jeweils mit Petroläther zu überschichten.

E. Natürliche Ester von Carotinoiden im engeren Sinne (Farbwachse).

In diese Gruppe gehören: Physalien (Zeaxanthin-dipalmitinsäureester) und Helenien (Lutein-dipalmitinsäureester).

a) Physalien.

(Zeaxanthin-dipalmitinsäure-ester.)

(Bruttoformel $C_{72}H_{116}O_4$, und zwar $C_{15}H_{31}\cdot COO\cdot C_{40}H_{54}\cdot OOC\cdot C_{15}H_{31}$, Konstitutionsformel unbekannt.)

Vorkommen und Bildung. Dieses merkwürdige Carotinoid wurde von Kuhn und Wiegand (148) in der Judenkirsche (*Physalis Alkekengi* und *Ph. Franchetti*, chinesische Laternen) entdeckt und später auch in den Beeren des Bocksdorns (*Lycium halimifolium*) aufgefunden (Zechmeister und Cholnoky [276, 277]). Daß ein besonderer Farbstoff in diesen Pflanzen vorkommt, haben schon capillaranalytische Versuche von Kylin (162) wahrscheinlich gemacht. Dasselbe Pigment ist auch in den Beeren von *Lycium barbaratum*, *Solanum Hendersonii*, *Hypophaea rhamnoides* und *Asparagus officinalis* (Spargelbeeren) enthalten (Winterstein und Ehrenberg [311]).

Der Farbstoffgehalt der roten Physalis-Kelchblätter beträgt 0,9—1,8% des Trockengewichtes. Die Beeren enthalten dasselbe Pigment und zwar nur in der Schale. Aus der frischen Frucht konnten 0,05% Physalien gewonnen werden, während 1 kg getrocknete Kelchblätter z. B. 12 g krystallisierten Farbstoff ergeben. Aus dem in der Schweiz offizinellen Fructus Alkekengi (von den Kelchen befreite, getrocknete Früchte) ließ sich, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute ebenfalls reines Physalien gewinnen. — Die korallroten, ovalen Bocksdornbeeren enthalten lange vor Abschluß des Wachstums den fertigen Farbstoff. In einer Beere fand man z. B. $^1/_2$ mg Physalien, in 1 kg frischer Frucht (2000—2500 Beeren) 0,6—1,2 g und zwar fast ausschließlich in den Häutchen.

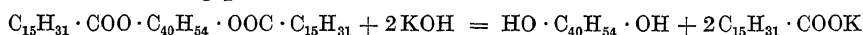
Kuhn und Brockmann (135) haben die *quantitativen Verhältnisse bei der natürlichen Physaliensynthese* studiert. Nach ihren Untersuchungen sind die grünen Laubblätter des *Physalis Franchetti* praktisch frei von Physalien, das ausschließlich in den Kelchblättern und Beeren zur Zeit der Reife gebildet wird:

Die *grünen Kelchblätter* enthalten als normale Begleiter des Chlorophylls Lutein und Carotin, deren Mengenverhältnis etwa 3 : 1 beträgt. Läßt man die grünen Kelche künstlich vergilben, indem man sie 3 Tage unter Sauerstoff bei 35° aufbewahrt, so nimmt bei mäßiger Erhöhung des Carotingehaltes das Xanthophyll stark ab, auf ein Fünftel und

weniger, und gleichzeitig beginnt die Synthese des Physaliens, das im *gelben Kelch* bereits über 0,1 % des Trockengewichtes ausmacht. Läßt man die Kelchblätter an der Pflanze reifen, so ist, wenn die Kelche gelb geworden sind, der Gehalt an Physalien etwa gleich hoch (0,15 %) und man bemerkt bei der spektroskopischen Untersuchung der freien Xanthophylle, daß diese bereits in erheblicher Menge aus Zeaxanthin bestehen. Der reife *rote Kelch* enthält mit etwa 1,8 % das Maximum an Farbwachs und gleichzeitig an Carotin (etwa 0,06 %). Beim Altern nimmt der Farbstoffgehalt der Kelche allmählich ab. Nach 1 Jahr fand man noch 0,1 % Physalien und auch den Carotin- und Xanthophyllgehalt sehr stark zurückgegangen. Im *Fruchtfleisch* der roten Beeren findet sich neben dem Physalien ziemlich viel Carotin, aber kein freies Xanthophyll in nennenswerter Menge.

Ester-struktur. Schon eine erste Betrachtung des Physaliens (KUHN und WIEGAND [148]) zeigte drei so spezielle Merkmale, daß allein auf Grund derselben eine Sonderstellung dem Farbstoff zukommt: 1. Das Molekulargewicht beträgt nahezu das Doppelte des Carotins und liegt in der Nähe von 1000; 2. der Schmelzpunkt wird trotzdem um rund 100° tiefer gefunden als bei den Blattcarotinoiden; 3. folgt Physalien der allgemeinen Entmischungsregel nicht, sondern es verhält sich trotz des beträchtlichen Sauerstoffgehaltes wie Carotin und Lycopin und sucht bei der Verteilung zwischen Petroläther und verdünntem Methanol die Oberschicht auf.

Das besondere Strukturprinzip des Physalis- und Lyciumfarbstoffes wurde gleichzeitig von KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN (156, 157) sowie von ZECHMEISTER und CHOLNOKY (276, 277), erkannt. Danach ist Physalien der Vertreter einer neuen Körperklasse, nämlich der *Farbwachse* (Polyenwachse), die durch Veresterung von hydroxyl-haltigem Carotinoid mit Pflanzensäuren, vor allem Fettsäuren, im Gewebe aufgebaut werden. Bei der alkalischen Behandlung wird Physalien zu 2 Molen Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ und 1 Mol Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ verseift, das sich in bezug auf Molekulargewicht, Schmelzpunkt, Entmischungsprobe durchaus normal verhält.

$$C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{40}H_{54} \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31} + 2\,KOH = HO \cdot C_{40}H_{54} \cdot OH + 2\,C_{15}H_{31} \cdot COOK$$

Strukturell unterscheidet sich also das Physalienmolekül von den Carotinoiden im engeren Sinne dadurch, daß es nicht vollständig, sondern nur etwa zur Hälfte aus Isoprenresten aufgebaut ist, daneben aber lange, unverzweigte Kohlenstoffketten enthält. Nach KUHN und L'ORSA (142) liegen von den 72 C-Atomen des Physaliens nur sechs als Methylseitenketten vor, welche als Essigsäure gefaßt werden; beim oxydativen Abbau entsteht außerdem Palmitinsäure. Dagegen ist das Chromophor des Physaliens dem Doppelbindungssystem von Carotin und Xanthophyll durchaus analog.

Mikrocolorimetrie, mikrochemische Bestimmung neben anderen Carotinoiden, nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1260 und 1263.

Isolierung. *Aus Physalis. a) Aus Kelchblättern* (KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157]). Das frische Material wird mit der Hand in Kelchblätter und Beeren getrennt. Man trocknet die Kelche bei 40—45°, wobei das Gewicht auf etwa 25 % zurückgeht und die Farbe unverändert bleibt. In der Scheibenmühle wird nur grob gemahlen, um die anschließende Extraktion im Perkolator zu erleichtern. Man läßt das Mahlgut (12 kg) in Chargen von 1 kg mit je 3,7 kg Benzol über Nacht stehen, läßt dann ab (2,9 kg tiefrot-oranger Extrakt) und erneuert das Lösungsmittel noch zweimal. Der dritte Auszug kann zur Extraktion einer neuen Charge verwendet werden. Die filtrierten Auszüge werden unter Kohlendioxyd, im Vakuum bei 30° eingeengt und zwar die ersten auf 150—200 cm³, die zweiten auf 50—60 cm³. Man versetzt die konzentrierten Auszüge noch warm mit der gleichen bis doppelten Menge Aceton, wobei nach einigen Minuten etwa 2 g eines rostbraunen Niederschlages ausfallen, der sich auf einer großen Nutsche absaugen läßt und mit siedendem Hexan eine beträchtliche Farbstoffmenge liefert.

Das Filtrat wird nun weiter mit Aceton versetzt, so daß davon 5 Teile auf 1 Teil konzentrierten Benzolauszug kommen (1 l Aceton pro Charge). Es fallen im Laufe mehrerer Stunden 5—6 g Physalien aus (Schmelzpunkt 92—93°) und die Mutterlauge liefert nach Zugabe von 2—3 l 96proz. Alkohol, über Nacht, unter CO_2, in der Kälte weitere 3—4 g (Schmelzpunkt 89°). Aus den zweiten Benzolauszügen erhält man in entsprechender Weise insgesamt 2—3 g Physalien. Die Rohprodukte sind in Hexan klar löslich.

Zur Reinigung kann man in Benzol lösen und fraktioniert mit Methylalkohol in der Hitze fällen. Die zuerst ausfallenden Fraktionen enthalten eventuell eine wachsartige Substanz, die sich bei Anwendung eines Heißwassertrichters abfiltrieren läßt. Die späteren Fraktionen liefern den Farbstoff. Durch abermaliges Lösen in Benzol, Zusatz von Methylalkohol in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung und langsames Erkalten unter CO_2, erhält man reines Physalien (Schmelzpunkt 97°, unkorr.). — Etwas schneller und mit geringeren Verlusten gelingt die Reinigung durch Lösen des rohen Farbstoffes in etwa 60 Teilen Benzol und Zusatz von 120—180 Teilen absolutem Äthylalkohol in der Siedehitze. Man läßt unter CO_2 erkalten und wiederholt die Krystallisation in der angegebenen Weise. 1 g Rohprodukt liefert 0,5—0,7 g reines Physalien. Die Benzol-Alkohol-Mutterlaugen geben nach starkem Einengen, auf Zusatz von viel Methylalkohol, noch weitere 0,2 g, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren auf 97° ansteigt.

b) Aus den Physalisbeeren (KUHN und WIEGAND [148]). Die frischen Beeren werden unter Sprit gesammelt. Nach Abgießen des Alkohols werden je 2 kg durch eine Fleischhackmaschine getrieben, mit 96proz. Alkohol zu einem dünnen Brei verrührt und nach 1 Tag scharf abgepreßt. Der Alkohol nimmt nur sehr wenig Farbstoff auf. Der Preßkuchen wird noch zweimal gründlich mit je 2 l Alkohol durch Schütteln auf der Maschine ausgezogen. Man preßt jedesmal scharf ab und trocknet schließlich bei 40°. Die Kerne lassen sich dann durch ein geeignetes Sieb von den farbstoffhaltigen Häutchen weitgehend trennen, die auf dem Siebe zurückbleiben. Die vollständige Entfernung der Kerne ist wichtig, mit Rücksicht auf deren hohen Ölgehalt. Extraktion und Reinigung wie oben. Reinausbeute: 1 g Physalien (aus 2 kg Beeren).

c) Aus 1 kg *Lyciumbeeren* können 0,7—1 g Physalien isoliert werden (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [277]).

Partielle Synthese des Physaliens aus Zeaxanthin (KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157]). 0,250 g Zeaxanthin wurden in 15 cm³ Pyridin (für ZEREWITINOFF-Bestimmungen) mit 2 g Palmitinsäurechlorid tropfenweise versetzt, wobei unter Ausscheidung des Säurechlorid-Pyridin-Adduktes die Temperatur auf 50° anstieg. Man verdünnte mit 10 cm³ alkoholfreiem Chloroform, erwärmte noch einige Zeit auf 50° und ließ die klare Lösung 2 Stunden stehen. Nach dem Waschen mit Wasser, wodurch sich die Hauptmenge des Pyridins entfernen ließ, wurde die Chloroformschicht mit 50 cm³ Äther vermengt und mit verdünnter Sodalösung, verdünnter Essigsäure und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat engte man stark ein, nahm in niedrig siedendem Petroläther auf und fällte mit absolutem Äthylalkohol. Dabei schied sich 0,3 g Physalien in feinen, geschwungenen Nädelchen aus, die in allen Eigenschaften (bis auf die leichtere Autoxydation) mit dem Naturprodukt übereinstimmten.

Beschreibung (Literatur S. 1313). Physalien krystallisiert aus Benzol-Methanol oder Benzol-Äthylalkohol sowie aus Petroläther-Alkohol in langen, an den Enden abgeschrägten, flachen Stäbchen oder in feinen, vielfach geschwungenen Nädelchen, auch in wetzsteinähnlichen breiten Nadeln (Abb. 56, S. 1347). Fein ausgebildete Krystalle erscheinen oft büschelig oder tannenzweigähnlich vereinigt. Die Abscheidung aus Cyclohexan-Alkohol liefert flache, tiefrote Prismen von mehreren Millimetern Länge. Die Enden sind schräg abgeschnitten; andere Krystalle sind an den Enden verbogen und gegen Beginn der Krümmung verzahnt. Das Mikroskop zeigt matt orangegelbe Töne, dickere oder überlagerte Krystalle erscheinen feurig orangerot. Makroskopisch sieht man ein glänzendes Pulver von der Konsistenz eines harten Wachses, welches nicht an Glas haftet. Die Präparate sind feurigrot; gröber krystallisierte sind in der Farbe satter und zeigen nur schwach bläulichen Schimmer, während feinkrystalline heller sind, stärker glänzen und deutlich blau reflektieren.

Physalien löst sich in der Kälte spielend in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, sehr gut in Äther, Decalin, Tetralin, Petrol-

äther, Hexan und Pyridin. Cyclohexan, Eisessig und Acetanhydrid lösen in der Hitze sehr gut, kalt mäßig, Äthylalkohol und Aceton nehmen selbst bei Siedetemperatur nur wenig auf. Noch schlechter löst Methanol. Unlöslich ist das Physalien in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Konzentriertes methylalkoholisches Kali vermag der ätherischen Lösung keinen Farbstoff zu entziehen. Die Lösungen in Benzol und Petroläther sind orangerot und tingieren stark orangegelb, sehr verdünnte Lösungen sind rein gelb. Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen Physalien mit roter Farbe auf. Keine Fluorescenz.

Physalien ist, wie Zeaxanthin linksdrehend, $[\alpha]_C$ wurde in Chloroform zwischen — 30° bzw. — 53° gefunden.

Die molare *Farbstärke* des Physaliens stimmt mit derjenigen des Zeaxanthins überein. Im Colorimeter nach DUBOSQ entspricht bei 50 mm Schichtdicke das 0,2 proz. Bichromat einer Lösung von ca. 72 mg Physalien in 1 l Petroläther.

Das *Spektrum* ist von dem des Zeaxanthins praktisch nicht zu unterscheiden. Optische Schwerpunkte:

a) In Schwefelkohlenstoff: I *514,5*, II *481,4* und III *449,8* $\mu\mu$. I und II sind sehr stark und unsymmetrisch. Intensitätsverhältnis etwa: I : II : III = 8 : 10 : 1.

Ablesungen bei einer Konzentration von 10 mg Physalien in 1 l CS_2: I 523—505, II 490—471 und III 457—444 $\mu\mu$ (Schichtdicke 10 mm).

b) In Petroläther: I *483,0*, II *451,5* und III *423,0* $\mu\mu$ (die Bänder sind hier gegenüber dem Spektrum in CS_2 nach dem Kurzwelligen verschoben).

c) In Benzin (Siedepunkt 70—80°): I *483*, II *451* $\mu\mu$ (KUHN und BROCKMANN [135]).

Reines Physalien schmilzt bei 98,5—99,5° (unkorr., im BERL-Block, abgekürztes Normalthermometer), ohne tiefgreifende Zersetzung. Läßt man die dunkelrote Schmelze erstarren und erhitzt wieder, so findet abermals bei 96—97° Verflüssigung statt. Xylol wird bei der thermischen Zersetzung nicht gebildet. An der Luft unterliegt der Farbstoff einer langsamen Autoxydation (vgl. auch KUHN und MEYER (144]), wobei sich die Farbe stark aufhellt, der Schmelzpunkt sinkt und die Löslichkeit in Alkohol stark zunimmt; gleichzeitig wird die Substanz weicher. Unter trockenem Sauerstoff nahm ein feinkrystallisiertes Präparat in 36 Stunden 3,9% auf. Die Geschwindigkeit der Autoxydation wird von Katalysatoren beeinflußt, so oxydiert sich der erwähnte synthetische Farbstoff rascher als der natürliche.

Bei Präparaten aus Lycium wurde beobachtet, daß der Schmelzpunkt sogar im Vakuumexsiccator zurückgeht, z. B. auf 94° in wenigen Tagen. Solche Präparate ergaben etwas zu tiefe Kohlenstoffwerte.

Farbenreaktionen. a) Die tiefblaue Lösung des Physaliens in konzentrierter Schwefelsäure tingiert stark. Sie wird beim Erwärmen violett, später braunviolett, wobei das Tinktionsvermögen verschwindet.

b) Eine Lösung in absolutem Äther bleibt auf Zusatz von Trichloressigsäure in der Farbe unverändert. Schmelzende Trichloressigsäure löst aber den Farbstoff mit tiefblauer Farbe. Dichloressigsäure gibt bei gelindem Erwärmen eine olivbraune Lösung, die über Olivgrün schließlich blau (nicht mehr tingierend) wird.

c) Wasserfreie Ameisensäure löst auch in der Siedehitze nicht. Beim längeren Kochen wird sie schwach stahlblau angefärbt.

d) Phosphortrichlorid löst gut. Ein Farbumschlag ist auch beim Erhitzen nicht zu erkennen. Arsentrichlorid löst mit blutroter Farbe, die schon in der Kälte äußerst rasch in ein tiefes Blau übergeht. In schmelzendem Antimontrichlorid und warmem Zinntetrachlorid entsteht eine tiefblaue Lösung, die derjenigen in konzentrierter Schwefelsäure gleicht.

e) Bromdämpfe färben die Krystalle des Physaliens blaugrün an.

f) Eine Lösung von Physalien in absolutem Äther wird durch ätherische Ferrichloridlösung intensiv grün gefärbt. Beim Einengen oder auf Zusatz von Petroläther bildet sich ein schwarzgrüner Niederschlag, der sich in Chloroform mit tief smaragdgrüner Farbe löst (KUHN und WIEGAND [148]). Die grüne Verbindung ist gegen Wasser empfindlich, die Farbe geht dabei in Orange über.

Chemische Umwandlungen des Physaliens. *Katalytische Hydrierung.* Physalien bindet, wie Zeaxanthin, 11 Mole Wasserstoff. Bei langsamer Hydrierung ist die Farbe schon nach Eintritt von 8 H_2 verschwunden. *Perhydro-physalien* (Perhydro-zeaxanthin-dipalmitinsäureester) $C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{40}H_{76} \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31}$ bleibt beim Abdampfen als wasserklares Öl zurück, das zu einer wachsartigen, krystallinischen Substanz erstarrt. Löslich in Äther, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D = -16^0$ (in Cyclohexan). Bei Anwendung von $^1/_2$—1 g Substanz und 10 proz. methylalkoholischem Kali genügen 10 Minuten am Wasserbad zur vollständigen Spaltung in Perhydro-physalien und Palmitinsäure.

Mit *Benzopersäure* reagiert Physalien und bindet 8 Atome Sauerstoff; in Chloroform werden 8 Mole *Brom* rein addiert. *Physalien-Jodid* bildet sich in Äther und ist schwarzgrün.

Bei der *Oxydation mit Permanganat* erhält man nebst Essigsäure Palmitinsäure, die auch bei der Oxydation des Farbstoffes mit Salpetersäure entsteht (KUHN, WINTERSTEIN und KAUFMANN [157]).

Spaltung des Physaliens in Zeaxanthin und Palmitinsäure. Die Hydrolyse des Physaliens in seine alkoholische und saure Komponente gelingt glatt mit methyl- oder äthylalkoholischem Kali. Nach KUHN und BROCKMANN (135) ist die Hydrolyse bei Anwendung von ca. 20 mg Physalien in 50 cm^3 Benzin und 50 cm^3 96 proz. Äthylalkohol, der 2,5 g Kaliumhydroxyd enthält, bei 40^0 in 3 Stunden zuverlässig beendet. Dieselben Forscher stellen fest, daß der Tierkörper befähigt ist, das Farbwachs zu spalten und zwar findet eine Spaltung im Verdauungstrakt der Ratte statt, ferner im Organismus des Huhns, das bei der Fütterung mit Physalien Eier legt, deren Dotterfarbstoff ganz überwiegend aus freiem Zeaxanthin besteht.

Ist die *Hydrolyse in präparativem Maßstab* auszuführen, so kann z. B. die folgende Arbeitsweise befolgt werden: 1,14 g Substanz wurden in Ätherlösung mit 30 proz. methylalkoholischem Kali unterschichtet, bei 25^0 stehengelassen. Nach 2 Tagen war viel krystallisiertes Salz abgeschieden und bei der Entmischungsprobe ging der Farbstoff in die Unterschicht. Man setzte zur Hauptmenge vorsichtig Wasser zu, bis das Palmitat gelöst war und alles Zeaxanthin sich in dem Äther befand. Nun trennte man die Schichten. Die ätherische wurde zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen und die mit der Waschflüssigkeit vereinigte wäßrige Hauptlösung auf Palmitinsäure, die Ätherschicht auf Zeaxanthin verarbeitet: a) Man säuerte die wäßrige Lösung mit Salzsäure an, ätherte sie aus, behandelte den Extrakt, wenn nötig mit Tierkohle und dampfte das getrocknete Filtrat ein. Es hinterblieb krystallisierte Palmitinsäure (0,4—0,5 g), die einmal umkrystallisiert, rein war. — b) Die Farbstofflösung wurde alkalifrei gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es blieb rohes Zeaxanthin zurück: glänzende, rote Prismen (0,6—0,7 g), die aus Chloroform-Petroläther umgefällt werden (ZECHMEISTER und CHOLNOKY [275]).

Zur *Konstitutionsaufklärung* des Physaliens sei vermerkt, daß dieses Problem mit der Klärung der Zeaxanthin-struktur gleichfalls gelöst werden wird.

b) Helenien.

(Lutein-dipalmitinsäure-ester.)

(Bruttoformel $C_{72}H_{116}O_4$ und zwar $C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{40}H_{54} \cdot OOC \cdot C_{15}H_{31}$, genauere Konstitutionsformel unbekannt.)

KUHN und WINTERSTEIN (153) fanden in folgenden Blüten vorzugsweise mit Palmitinsäure verestertes Lutein („Helenien", mit Physalien isomer): *Arnica montana, Cheiranthus Sennoneri, Doronicum Pardalianches, Helenium autumnale, H. grandicephalum, Heliopsis scabrae major, H. sc. cinniaeflorae, Narcissus pseudonarcissus, Silphium perfoliatum, Tagetes aurea, T. patula, T. nana* Ehrenkreuz, *Tropaeolum majus.*

Ein hochprozentiges Helenienpräparat erhält man nach KUHN, WINTERSTEIN und LEDERER (158), wenn man das Blütenmehl des *Tagetes* dreimal mit Metha-

nol, dann mit 90proz. Aceton auskocht und mit 100proz. Aceton über Nacht stehen läßt, wobei noch kein Farbstoff in Lösung geht. Durch Auskochen mit 100proz. Aceton läßt sich dann das Helenien extrahieren. Es wird in Petroläther übergeführt, aus dem ein Produkt vom Schmelzpunkt 81—82° auskrystallisiert (andere Verfahren vgl. im Original). Helenien krystallisiert aus Alkohol in feinen, roten Nadeln und schmilzt bei 92°. Optische Schwerpunkte in Benzin (Siedepunkt 70—80°): *477, 447,5 μμ* (KUHN und BROCKMANN [135]). Bei der Verseifung liefert es Lutein und 2 Mol. Palmitinsäure. *Mikrochemische Bestimmung*: S. 1260 und 1263 (nach KUHN und BROCKMANN [135]).

F. Carotinoide mit weniger als 40 Kohlenstoffatomen und ihre Ester.

In diese Gruppe gehören: Capsanthin, Bixin, Crocetin und Azafrin; die drei letzteren bilden eine besondere Untergruppe: sie besitzen freie Carboxyle und zeigen einen sauren Charakter.

a) Capsanthin.

(Bruttoformel $C_{35}H_{50}O_3$, Konstitutionsformel unbekannt.)

(Literatur: wenn nichts anderes vermerkt, stammen die Angaben von ZECHMEISTER und CHOLNOKY [267—272].)

Dieser Farbstoff kommt in der Fruchthaut des *Capsicum annuum* vor, in einer namentlich in Ungarn und Spanien in zahlreichen Varietäten gezüchteten, den *Solanaceen* angehörenden Pflanze, deren grüne Schoten bei der Reife (auch geerntet) ein kräftiges Rot entwickeln. Die Synthese des Pigments verläuft unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Die gemahlenen, roten Schoten, „Paprika“ genannt, dienen als Speisegewürz und kommen als „spanischer Pfeffer“, „red pepper“, „piment“ usw. in den Handel. Die in der Konservenindustrie verwendeten kurzen „Chillies“ (*Capsicum frutescens japonicum*) enthalten, entgegen einer Angabe von BILGER (5), das gleiche Capsanthin, wie Paprika.

Es ist früher öfters, z. B. von KOHL (131), angenommen worden, daß die leuchtend rote Farbe von Carotin herrühre. Andere Autoren (DUGGAR [23]) identifizierten das Capsicumpigment mit dem Tomatenfarbstoff Lycopin; MONTEVERDE und LUBIMENKO (182) faßten es als eine Lycopinabart auf. In der Tat besteht eine recht große, aber nur äußere Ähnlichkeit zwischen den beiden farbstarken Pigmenten.

Nach neueren Versuchen ist das „Capsicumrot“ nicht einheitlich, sondern es enthält drei Komponenten: den *Hauptfarbstoff Capsanthin* $C_{35}H_{50}O_3$, das von *Carotin* $C_{40}H_{56}$ und von *Zeaxanthin* $C_{40}H_{56}O_2$ begleitet wird. Auf 7 Gewichtsteile Capsanthin trifft etwa 1 Teil Carotin. Da das erstere zehnmal farbkräftiger ist als der Kohlenwasserstoff, so rührt die Farbstärke von Extrakten zu rund 98% von Capsanthin her (wenn man von dem Zeaxanthin absieht).

1 kg getrocknete Fruchthaut enthält in der Regel 4 g Capsanthin und 0,5 bis 0,6 g Carotin, nebst Estern von Zeaxanthin. Etwa die Hälfte der beiden ersteren Verbindungen läßt sich krystallinisch abscheiden. Käuflicher Paprika, in den auch Samen und Gehäuse mit hineingemahlen werden, ist natürlich viel farbärmer.

Zustand im Gewebe. Capsanthin liegt nicht frei, sondern *verestert* im Gewebe vor (Abb. 57, S. 1348). Bei der Entmischung (S. 1261) geht der gesamte Farbstoff in die obere Schicht, ist aber der Extrakt vorher alkalisch behandelt worden, so werden Capsanthin und Zeaxanthin in der Unterschicht vorgefunden. Die durch Verseifen von krystallisierten Esterpräparaten gewonnene saure Komponente erwies sich als ein Gemisch von verschiedenen Säuren. *Der Polyenester der Capsicumfrucht ist also nicht im Sinne einer Einzelverbindung aufzufassen, sondern als ein Farbwachs, sozusagen im chemisch-technischen Sinne.* An Spaltprodukten wurden bisher festgestellt:

Alkoholische Komponenten:	*Saure Komponenten:* (alle mit paaren C-Atomen)
Capsanthin	Myristinsäure
Zeaxanthin	Palmitinsäure
	Stearinsäure
	Carnaubasäure
	Ölsäure

Zu ihnen gesellt sich Carotin, als unverestertes Lipochrom.

Die Zusammensetzung des in der Frucht reichlich anwesenden farblosen Lipoids ist, was die Säuren betrifft, dem Farbwachs sehr ähnlich.

Nachweis. a) *Mikrochemisch.* Mit Hilfe der Kalimethode (S. 1255) können Farbstoffkrystalle nur unter besonderen Bedingungen beobachtet werden. Der Befund VAN WISSELINGHS (265) läßt die Uneinheitlichkeit des Pigments auch auf diesem Wege erkennen: „In den Zellen der Fruchtwand von *Capsicum annuum* findet man nach einer Einwirkung des MOLISCHschen Reagenses (S. 1255) während zweier Monate bei der gewöhnlichen Temperatur viele orangefarbige Kugeln, aber von einer krystallinischen Ausscheidung kann man nur wenig bemerken. Wenn die Einwirkung einige Tage durch Erwärmung unterstützt wird, sind die orangefarbigen Kugeln verschwunden, und man beobachtet in den Zellen Krystallaggregate und einzelne Krystalle verschiedener Form und Farbe; man sieht rote, orangerote und orangefarbige Krystalle." Die blasseren Krystallisationen dürften vorzugsweise von Carotin und Zeaxanthin, die farbstärkeren von Capsanthin herrühren.

b) *Makrochemischer Nachweis.* Capsicumrot wird von Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff herausgelöst, schwieriger von Alkoholen und Aceton. Zum Nachweis können drei Proben dienen: a) man unterschichtet den Ätherauszug vorsichtig mit rauchender Salzsäure, wobei eine grünlich-dunkelblaue Zone auftritt; b) ein petrolätherischer Extrakt wird im verkorkten Reagensglas 1 Tag lang, mit 30proz. methylalkoholischem Kali unterschichtet, ruhig stehen gelassen: es erscheinen dunkelrote, oft gebogene Nadeln (Abb. 57, S. 1348); c) man beobachtet das Spektrum des Rohauszuges in Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 1321).

Colorimetrische Bestimmung von Capsanthin allein: S. 1321.

Colorimetrische Bestimmung von Capsanthin und Carotin nebeneinander in der Fruchthaut. *Prinzip*: man mißt die gesamte Farbstärke des Auszuges und rechnet zunächst so, als wenn nur Capsanthin zugegen wäre, worauf eine entsprechende Korrektur für Carotin angebracht wird. *Ausführung*: 2 g bei 40° getrocknete und gemahlene Fruchthaut werden in einer Stöpselflasche mit 50 cm³ Petroläther unter gelegentlichem Umschwenken $^1/_2$—1 Tag stehengelassen. Dann dekantiert man durch einen Filter in den 100-cm³-Meßkolben und schüttelt die in der Flasche verbliebene Droge viermal, mehrere Minuten lang mit je 10 cm³ Äther, der hierauf durch den gleichen Filter gegossen wird. Drogenrückstand und Papier erscheinen jetzt farblos. Nachdem mit Äther bis zur Marke ergänzt wurde, verdünnt man 10 cm³ mit Äther-Petroläther auf das Zehnfache und vergleicht colorimetrisch mit der 100-mm-Schicht von 0,2proz. Kaliumbichromat. Waren a mm der Lösung damit gleichfarbig, so enthält 1 kg Droge 125 : a g Capsanthin. Etwa $^1/_{70}$ davon wird in Wahrheit von Carotin vorgetäuscht, die verbesserte Formel lautet also 123 : a. Die Carotinmenge beträgt erfahrungsgemäß etwa $^1/_7$ des Capsanthingehaltes (18 : a g in 1 kg[1]).

Isolierung von krystallisierten Capsanthinestern. 4 kg Fruchthautmehl wurden dreimal in je 8 l 60proz. Aceton eingelegt und jedesmal 4 Tage stehengelassen. Die dunkelbraunen Extrakte waren frei von Farbstoff. Nun hat man die Droge 2 Tage unter 8 l absolutem Methylalkohol stehengelassen und das bei 35° getrocknete Material (2 kg) mit 6 l Petroläther perkoliert. Sodann wurde das Lösungsmittel im Vakuum möglichst verdampft, der ölige Rückstand in 1 l Benzol aufgenommen und mit 5 Volumen absolutem Alkohol gefällt. Der mit

[1] Der Zeaxanthingehalt bedingt nur einen mäßigen Fehler.

Weingeist gewaschene Niederschlag ließ sich aus Benzol-Holzgeist umscheiden (5—12 g): in Warzen gruppierte rote Nadeln (Abb. 57, S. 1348) oder verfilzte Nädelchen. Bei der Entmischung aus Petroläther-Äther und 90proz. Methanol geht nichts in die Unterschicht. Die Löslichkeit steht derjenigen von farblosen Fetten sehr nahe. Die alkalische Hydrolyse ergibt Fettsäuren und Capsanthin.

Zieht man den in der Droge noch verbliebenen Farbstoffrest mit Benzol aus, so liefert die eingeengte Lösung beim Versetzen mit Holzgeist eine dunkelrote, mikrokrystallinische Fällung, in dem auch *Zeaxanthinester* zugegen sind.

Direkte Abscheidung von Capsanthin aus der Droge. Das Verfahren beruht darauf, daß reines Capsanthin fast unlöslich in Petroläther ist und nur durch Veresterung, sowie durch reichliche Anwesenheit von farblosen Lipoiden in den Auszug gelangt. Sobald die Ester zerlegt worden, kommt die Unlöslichkeit des Farbstoffes zur Geltung.

Man befreit die Schoten von Gehäuse und Samen und trocknet sie bei 35 bis 40°. Das Mahlgut ist braunstichiger als Handelspaprika. 1 kg wird mit $^3/_4$ l Petroläther (Siedepunkt bis 60°) in $^3/_4$ Stunden perkoliert und der tiefrote, mit Äther dreifach verdünnte Auszug in einer breiten 5-l-Flasche über 100 cm³ 30proz. absolutem methylalkoholischem Kali ruhig stehen gelassen. Die Hydrolyse erfordert je nach der Raumtemperatur 1—2 Tage. Ihr vollständiger Verlauf muß kontrolliert werden: 25—50 cm³ der oberen Schicht werden am Wasserbade auf 5 cm³ eingeengt, mit ebensoviel Petroläther vermischt, sodann das Abdampfen wiederholt und 5—6 Volumen Petroläther zugefügt. Spätestens beim Abkühlen auf Zimmertemperatur muß reichlich Capsanthin auskrystallisieren, das in der Flüssigkeit schwimmt und nicht an den Wandungen kleben darf. Fällt die Kontrolle zufriedenstellend aus, so wird die Flüssigkeit, nachdem die Lauge abgelassen worden, durch wiederholtes, vorsichtiges Waschen von der alkalischen Reaktion befreit[1] und der im Laufe dieser Operationen verlorengegangene Äther zeitweise ersetzt.

Nun trocknet man die Lösung mit Natriumsulfat, dampft sie bis 0,3—0,4 l ab (Vakuum, CO_2), wiederholt das Einengen nach Zusatz von 0,5 l Petroläther, konzentriert erneut bis zu 0,3 l und versetzt mit 1 l Petroläther. Auf diese Weise wird Capsanthin in ein petroläther-reiches Medium übergeführt, in dem es schwerlöslich ist. Bei guten Versuchen erfüllt eine Suspension von sandig-körnigem Farbstoff die Flüssigkeit, während durch Haften an den Wandungen eine mangelhafte Hydrolyse verraten wird. Nach eintägigem Stehen saugt man ab und wäscht mit Petroläther nach. Rohausbeute 1,2—2,0 g; zweimal aus CS_2 umkrystallisiert: 0,8—1,5 g.

Um richtige Analysenzahlen zu erhalten, muß noch zwei- bis dreimal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert werden, oder man krystallisiert aus Methylalkohol.

Beschreibung. Capsanthin bildet glänzende Krystalle von dunkelcarminroter bis leuchtend ziegelroter Farbe, je nach der Verteilung; 1—2 mm lange Krystalle verleihen dem Präparat einen blauschwarzen Glanz. Das mikroskopische Bild ist sehr formenreich (Abb. 57, S. 1348). Das aus Petroläther ausgeschiedene Rohprodukt besteht aus gebogenen, verfilzten, oft sternförmig gruppierten Nadeln,

[1] Zu Beginn des Auswaschens darf nur milde geschwenkt und nicht geschüttelt werden, da sonst lästige Emulsionen entstehen. — Nicht selten trübt sich dabei die Oberschicht und scheidet Capsanthin ab. Man versuche nicht, dasselbe mit Hilfe von übermäßig viel Äther in Lösung zu bringen, sondern lasse das Wasser ab und warte $^1/_4$ Stunde. Der in der Spitze des Scheidetrichters angesammelte Krystallbrei wird dann abgezapft, in Äther gelöst und zur Hauptlösung gefügt. Erfolgt eine Ansammlung nicht, so filtriert man die feine Suspension und behandelt Niederschlag samt Filter mit Äther.

aus Schwefelkohlenstoff (oder CS_2-Petroläther) erhält man Spieße mit meist abgebogenen Enden, teils fächerartig angeordnet. Langsames Auskrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff führt zu tannenzweig-ähnlichen, zerklüfteten bzw. verzwillingten Gebilden. Auch die Krystallform aus Methylalkohol ist typisch. Unter dem Mikroskop erscheint Capsanthin carminrot bis orangerot, in sehr dünner Schicht orange, nie grünlich. Der Schmelzpunkt (178° [korr.]) ist gegen Verunreinigungen empfindlich.

Bei Zimmertemperatur ist Capsanthin leicht löslich in Aceton, recht leicht in Chloroform, Bromoform, Veratrol, mäßig in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in niedrig siedendem Petroläther. Zum Auflösen von 1 g sind bei 18° erforderlich: etwa 0,03 l Aceton, 0,2 l Alkohol, 0,5 l Benzol, 0,75 l Äther und 1,9 l Schwefelkohlenstoff, welcher bei Siedehitze fast sechsmal besser löst. Capsanthin läßt sich unschwer von Carotin unterscheiden, das viel leichter von Schwefelkohlenstoff, sehr viel leichter von Petroläther, aber nur dürftig von Alkohol aufgenommen wird und dabei zehnmal farbschwächer ist. — Bei der Entmischung wandert Capsanthin, wie Xanthophyll, in die Unterschicht. Schüttelt man eine äther-petrolätherische Lösung (1 : 1) mit wäßrigem Holzgeist, so wird ein dem Fucoxanthin ähnliches Verhalten beobachtet (vgl. S. 1262).

Die ätherische Lösung ist braunstichig gelb, in der Nähe der Sättigung erscheint sie in der Durchsicht weinrot und tingiert bräunlich orangefarbig. Niedere Alkohole nehmen Capsanthin mit gelblichroter, in äußerster Verdünnung mit bräunlichgelber Farbe auf; starke Lösungen sind im durchfallenden Lichte rotweinähnlich, die entsprechende Carotinlösung sieht daneben grünlich aus. Die Tinktion in Chloroform ist rotbraun (Unterschied von Bixin, das bräunlichgelb tingiert). Schwefelkohlenstoff löst Capsanthin mit bläulich-rosenroter Farbe; bei höheren Konzentrationen tingiert die Flüssigkeit violettstichig rot. Die Lösungen fluorescieren nicht. Auf Filtrierpapier hinterlassen verdünnte ätherische und CS_2-Lösungen einen rosenroten Fleck (Unterschied von Carotin, Xanthophyll und Lycopin).

Für Lösungen in Äther bzw. Petroläther ($5 \cdot 10^{-5}$ molar) gilt das colorimetrische Verhältnis: Carotin : Xanthophyll : Fucoxanthin : Capsanthin = ca. 1 : 0,7 : 1,6 : 10. Mit der 0,2proz. Bichromatlösung ist die Lösung von 2,5 mg Capsanthin in 1 l Äther-Petroläther colorimetrisch annähernd gleichwertig.

Spektrum. Das sichtbare Spektrum enthält Bänder in Grün bzw. in Blau, deren Abstand mit der Breite des ersten Bandes vergleichbar ist. Beim Capsanthin liegt das abgeschwächte Gebiet dem Rot bedeutend näher als bei den Blatt-carotinoiden.

Tabelle 23. Spektrum des Capsanthins (0,005 g in 1 l[1]).

Lösungsmittel	Band	Schichtdicke 5 mm μμ	Schichtdicke 10 mm μμ
Schwefelkohlenstoff . . .	I.	549,5—533	550—532
	II.	513 —493	513—493
Chloroform	I.	538 —521	538—520
	II.	503 —481	503—481

Spektrophotographien von unbestrahltem und durch ultraviolette Bestrahlung entfärbtem Capsanthin (aus *Capsicum japonic.*) hat BILGER (5) veröffentlicht. Das Ultraviolettspektrum des Capsanthins wurde auch von KAWAKAMI (300) gemessen.

[1] — bedeutet starke, —— schwache, . . . sehr schwache Lichtabsorption.

Tabelle 24. Farbenreaktionen des Capsanthins.

2 mg Farbstoff in 1—2 cm³ Chloroform gelöst, mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet	beim Unterschichten $CHCl_3$ rot, H_2SO_4 himmelblau; umgeschwenkt: $CHCl_3$ farblos, Säure tief-ultramarinblau (beständig)
2 mg in 1—2 cm³ Chloroform, mit einigen Tropfen Acetanhydrid versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet	Chloroform violett (abschwächend), Säure schön dunkelblau
1—2 mg in 1—2 cm³ Chloroform + 1 Tropfen rauchender Salpetersäure	blau, dann sehr rasch grün und fast farblos. Bei fünffacher Verdünnung der $CHCl_3$-Lösung: ohne blaue Phase
1—2 mg Krystalle in 2 cm³ 95proz. Ameisensäure	kalt: etwas löslich (braunstichig rosafarbige Tinktion); erwärmt: wenig Änderung, dann farbschwach und schmutzigbräunlich
Geschmolzene Chloressigsäure	löst kirschrot, dann bräunlich und viel farbärmer
Dichloressigsäure	löst kirschrot (kalt beständig); erwärmt: bräunlich, schließlich blau
Geschmolzene Trichloressigsäure	löst sofort mit dunkelblauer Farbe
Trichloressigsäure (0,3 g), gelöst in 1—2 cm³ Chloroform, dazu 1—2 mg Substanz	kalt: bläulichrot, tingiert wie der Saft roter Rüben; warm: zunächst wenig verändert, dann violettstichig und ohne Tinktion
Konzentrierte methylalkoholische Salzsäure	kein Farbumschlag
Phosphortrichlorid	gelöst grün, dann graublau, später tiefer dunkelblau
Arsentrichlorid	kalt mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich, die in Blauviolett übergeht
Antimontrichlorid (geschmolzen)	löst dunkelblau; in starker Verdünnung himmelblau
Antimontrichlorid (in Chloroform) + anthin (in $CHCl_3$ gelöst)	sofort dunkelblau; bei großer Verdünnung im ersten Moment violett
Stannichlorid (geschmolzen)	dunkelblau

Umwandlungen und Derivate. Capsanthin besitzt keinen sauren Charakter: schüttelt man seine ätherische Lösung mit wäßriger Lauge, so wird die Oberschicht nicht entfärbt (Unterschied von Bixin). Schwach basische Eigenschaften, höchstens von der Größenordnung der Fucoxanthin-Basizität, werden beobachtet, denn nicht nur konzentrierte Schwefelsäure, sondern bereits 25—30proz. Salzsäure ruft eine grünstichig blaue Farbe hervor (vgl. unter „Nachweis“, S. 1319).

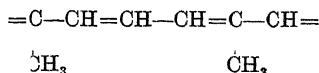
Autoxydation. Krystallisiertes Capsanthin oxydiert sich allmählich an der Luft, rascher in Sauerstoff und ist in einigen Tagen ausgebleicht. Die Gewichtszunahme erreichte z. B. in 1 Monat ihren Endwert (29 %, entsprechend ca. 9 O-Atomen). Die Unlöslichkeit in Petroläther geht dabei nicht verloren.

Die *Sauerstoffadditon mit Benzopersäure* in Chloroform (nach PUMMERER und REBMANN [204]) zeigt den Verbrauch von 7 O-Atomen an. — Versetzt man die Farbstofflösung (in Chloroform) mit *Brom*, schüttelt mit Thiosulfat und titriert zurück, so läßt sich die Addition von 14 Br-Atomen feststellen (Unterschied von Bixin). — Durch Einwirkung von *Jod* in Schwefelkohlenstoff wird krystallisiertes Capsanthindijodid $C_{35}H_{50}O_3J_2$ abgeschieden. Mattschwarze Spieße und Nadeln, Schmelzpunkt unscharf bei 170—80°. — Die *Hydrierung* mit Platin in Eisessig zeigt die Anwesenheit von 9 Doppelbindungen an. *Perhydrocapsanthin* ist ein linksdrehendes, farbloses Öl; viel leichter löslich als der Farbstoff. Gelegentlich wurden auch feste Präparate erhalten. — *Thermische Zersetzung.* Erhitzt man Capsanthin auf 200° und steigert die Temperatur allmählich bis 300°, so entweicht in einigen Stunden m-Xylol; dasselbe Resultat hat VAN HASSELT (72) schon früher mit Bixin erhalten.

Synthetische Ester des Capsanthins. Die Ester stehen in ihren Eigenschaften dem natürlichen Farbwachs sehr nahe. Die Schmelzpunkte fallen in der Fett-

säurereihe mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette. Der Ölsäureester ist weich und niedrig schmelzend, ansonsten sieht man sichel- oder garbenartig gruppierte, teils verwachsene, zuweilen zigarrenförmige, rote Krystalle. Bei raschem Umfällen erscheinen in Warzen gruppierte Nädelchen, ähnlich dem Farbwachs. — Zur *Darstellung der Ester* wird Capsanthin in Pyridin mit dem Säurechlorid versetzt, stehen gelassen, der Ester durch Zusatz von absolutem Methylalkohol abgeschieden und aus Schwefelkohlenstoff-Äthylalkohol bzw. Holzgeist umkrystallisiert. Schmelzpunkte: Diacetat 145—146°, Dipropionat 140°, Dicaprinat 102°, Dimyristat 88°, Dipalmitat 85°, Distearat 84°, Dioleat: Raumtemperatur.

Konstitutionsfragen. Die Struktur des Capsanthinmoleküls ist nur in einzelnen Zügen geklärt: 1. Es sind 9 Doppelbindungen nachweisbar. — 2. 5 Methylseitenketten lassen sich als Essigsäure fassen (ausgeführt von KUHN und L'ORSA [142]). — 3. Das Resultat der Wärme-Zersetzung beweist die Anwesenheit der Gruppe:

$$=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=$$

4. Die Bruttoformel deutet auf die Kondensation von 7 Isoprenresten hin. — 5. Von den 3 Sauerstoffatomen liegen zwei als Hydroxyle vor, die Funktion des dritten ist unklar, möglicherweise gehört es einem Ringsystem oder einer Carbonyl-Gruppe an. — 6. KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI, PIEPER und MORF (105) erhielten durch Permanganatabbau, wie aus Carotin und Xanthophyll, α,α-Dimethylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure. Capsanthin dürfte daher mindestens 1 Ringsystem enthalten, das mit denjenigen der beiden Blattfarbstoffe übereinstimmt. — Zu erklären bleibt noch die außerordentliche Farbkraft.

b) Bixin.

(Bruttoformel $C_{25}H_{30}O_4$, und zwar $CH_3OOC \cdot C_{22}H_{26} \cdot COOH$, Konstitutionsformel: S. 1328.)

Die Epidermis der Samenschale eines in den Tropen verbreiteten Strauches, des sog. Rocoubaumes (*Bixa orellana*, Bixaceae) enthält den altbekannten roten Farbstoff Bixin, das meist in Form einer Droge („Orlean", „Annatto") in den Handel kommt. Sie dient zur Färbung von Nahrungsmitteln sowie von Wachs und spielt in der Seiden- und Baumwollfärberei eine untergeordnete Rolle. Der „Orlean" enthält nur einige Prozente Bixin, nebst zersetztem Farbstoff. Zur technischen Gewinnung der Droge werden Mark und Samen mit Wasser geknetet und sich selbst überlassen, wobei Gärung und Sedimentierung stattfindet. Das abgesetzte Material wird getrocknet und vermahlen. Andere Betriebe arbeiten statt Schlämmen mit Eindampfen (vgl. bei KUHN und EHMANN [136]).

Die histochemischen Kenntnisse hat MOLISCH ([177], S. 273) zusammengefaßt. Die frischen Samen sind von einer rotorangen, breiigen Masse umgeben, welche die Hauptmenge des Farbstoffes enthält und eingetrocknet die Samen mit einer braunroten Kruste umgibt (vgl. Abb. 58, S. 1349). Das gleiche Pigment kommt auch in vegetativen Organen, und zwar scharf lokalisiert vor, so in den Sekretzellen der Laubblätter, die an der Unterseite zahlreiche braune Pünktchen aufweisen.

Nachweis und Bestimmung. Der mikrochemische Nachweis gelingt am zuverlässigsten, wenn man den Farbstoff mit Chloroform aus der Samenschale herauslöst, das Bixin durch Verdunsten am Deckglasrande in recht reiner Form abscheidet und dann Schwefelsäure zusetzt: Dunkelblaufärbung (MOLISCH [177]). Weitere Farbenreaktionen des krystallisierten Farbstoffes: S. 1326.

Zwecks einer orientierenden Schätzung des Farbstoffgehaltes erschöpft man die Droge mit siedendem Chloroform, fügt zu einem aliquoten Teile des Auszuges 1 Volum Essigester, verdünnt mit einem Chloroform-Essigester-Gemisch (1 : 1) bis zur ungefähren Farbstärke von 0,2 proz. Kaliumbichromat und vergleicht im Colorimeter. Die Gleichwertigkeit zeigt rund 10 mg im Liter an. Die Zahlen sind nur relativ richtig, da auch andere farbige Stoffe in der Droge vor-

kommen. — Genauere *Mikrobestimmung* und *Trennung* von Carotinoiden ohne Säurecharakter (KUHN und BROCKMANN [135]): S. 1261 und 1263.

Isolierung. *a) Aus käuflichem Orlean.* Mehrere Vorschriften (die von KUHN und EHMANN [136] kritisch besprochen werden) gehen von der Handelsdroge aus und liefern, namentlich aus harzarmem Material, recht gute Ergebnisse. Nach ZWICK (289) sowie MARCHLEWSKI und MATEJKO (174), HEIDUSCHKA und PANZER (74) usw. läßt sich Bixin durch Ausziehen mit Chloroform gewinnen. Zweckmäßiger ist die untenstehende Vorschrift von HASSELT (71), die eine Vorextraktion mit Aceton empfiehlt und (etwas abgeändert) auch bei HERZIG und FALTIS (80) nachgelesen werden kann. Die Methode führt sicher zum Ziel, allerdings mit großen Verlusten an Farbstoff. Der Orlean wird zusammen mit ziemlich viel Aceton in einer Kugelmühle vermahlen, oder man mahlt trocken und schüttelt mit Aceton an der Maschine aus. Der dunkelrote Extrakt wird nach mehrtägigem Stehen abgegossen, die gereinigte Droge koliert und an der Luft getrocknet. Nun zieht man tagelang im Soxhlet mit Chloroform aus. Bald erscheinen die ersten dunkelvioletten Krystalle. Zur Reinigung dient Umkrystallisieren aus Chloroform, Essigester oder Eisessig.

b) Isolierung von Bixin aus den Bixasamen (Grains de Rocou), nach KUHN und EHMANN (136) bzw. nach FORBÁT (60). Vorteilhafter als von der käuflichen Droge, geht man aus Bixasamen aus, die in der Regel 1,0—2,5% Farbstoff enthalten; in einer Probe aus Zentralafrika sind sogar 13% gefunden worden. *Prinzip*: es läßt sich eine gereinigte Droge durch Schlämmen und Zentrifugieren bereiten; Ammoniak entzieht dem Zentrifugat den Farbstoff, der dann aus seinem Ammonsalz freigelegt wird.

Ausführung: In einem 20-l-Emailtopf läßt man 5 kg Samen mit 5 l Wasser 3 Stunden lang stehen und wirbelt dann mit einem breiten Propellerrührer kräftig durch. Nach 1 Stunde wird durch ein Sieb gegossen (Maschenweite 1 mm), durchgeschaufelt und mit 1 l Wasser nachgewaschen. Die nun braunschwarzen, glänzenden Körner enthalten fast keinen Farbstoff mehr; das Schlämmwasser, in dem das Bixin suspendiert ist, gießt man in große Perkolatoren, wo sich über Nacht zwei Schichten bilden: oben eine blaßrote, milchig getrübte Flüssigkeit, unten ein dicker, dunkelroter Schlamm. Die obere Schicht wird abgehebert, die untere bei 3000 Touren in der Minute $^1/_2$ Stunde zentrifugiert. Das zerbröckelte Zentrifugat wird an der Luft, dann im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet, aber nur so weit, daß die Masse beim Schlagen mit dem Hammer gerade noch gequetscht wird und nicht schon spröde splittert. Man mahlt jetzt zu einem braunroten Pulver in einer Kugelmühle. Ausbeute: 4,8—6 kg gereinigte Droge aus 100 kg Samen (Guadaloupe, 1927). Bixingehalt: 15—30%.

In Anteilen von 200 g wird sofort mit 2 l 96proz. Alkohol übergossen und auf dem Dampfbad, unter Umrühren auf 60—65° erhitzt. Aus einer Bombe leitet man langsam Ammoniakgas ein, bis der Farbumschlag beendet und Ammoniakgeruch deutlich wahrnehmbar ist. Dann läßt man 20 Minuten stehen und filtriert noch warm, möglichst rasch durch eine große Nutsche. Den Rückstand rührt man nochmals mit 1 l des Alkohols an, leitet in der Wärme Ammoniak ein und filtriert nach 1 Stunde. Die vereinigten Filtrate, die beim Erkalten oft schon Ammoniumbixinat abscheiden, werden in großen Filtrierstutzen stark turbiniert, wobei am Rührer und an der Glaswand dunkelrote, harzige Produkte erscheinen. Auf je 1 l Flüssigkeit gibt man 1 cm³ Eisessig zu und vervollständigt die Harzabscheidung durch Stehenlassen über Nacht. Nach dem Abgießen wird unter stetem Rühren durch Zutropfen von Eisessig das Bixin gefällt, nach 3 Stunden auf Hartfiltern abgesaugt und im Vakuum über NaOH und $CaCl_2$ getrocknet.

Die Ausbeute an rohem Bixin (Farbstoffgehalt 70—85%) beträgt 180 bis 200 g aus 1 kg Zentrifugat. Das Bixin wird aus 18 Teilen siedendem Eisessig umkrystallisiert, auf der Nutsche mit wenig kaltem Eisessig abgedeckt, mit Äthylacetat gewaschen und über NaOH und $CaCl_2$ getrocknet. Reinausbeute:

65—80 % des Rohproduktes. Schmelzpunkt 198° (korr., BERL-Block, wenn das Röhrchen bei 185° eingebracht wird).

Zusammensetzung. Selten ist in der organischen Chemie eine so langdauernde, auf ein halbes Jahrhundert ausgedehnte Diskussion über die empirische Formel eines krystallisierten Stoffes geführt worden, wie auf dem Gebiete des Bixins. Als Ursache zieht man gewöhnlich die schwere Verbrennbarkeit heran, doch müssen außerdem den verschiedenen Autoren Präparate von sehr ungleichem Reinheitsgrad vorgelegen haben, die zu abweichenden Analysenzahlen führten (zusammengestellt bei KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE [108]). Bei Anwendung der mikroanalytischen Arbeitsweise von PREGL treten nach KUHN und EHMANN (136) keinerlei Schwierigkeiten auf.

Nachdem ältere Ausdrücke aufgegeben wurden, kamen nur mehr zwei Formeln in Betracht: $C_{25}H_{30}O_4$ (aufgestellt von HEIDUSCHKA und PANZER [74]; vgl. auch KUHN und WINTERSTEIN [150]), ferner $C_{26}H_{30}O_4$ (HERZIG und FALTIS [80]). Obzwar FALTIS und VIEBÖCK (55) an dem kohlenstoffreicheren Symbol festhielten, kann die Formel $C_{25}H_{30}O_4$ nach Untersuchungen von KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE (108) sowie von KUHN und EHMANN (136) als sichergestellt gelten.

Beschreibung. Bixin ist ein schwach metallisch glänzender, violettroter Farbstoff und bildet pleochroitische Krystalle, teils des triklinen Systems. Neben Carotin und Xanthophyll erscheinen Bixinpräparate satter und violetter. Aus Chloroform erhält man Nadeln, teils zu Büscheln gruppiert, aus Eisessig tief violette, oft verzwillingte Prismen mit stahlblau-granatrotem Dichroismus, aus Äthylacetat charakteristische, große, rotviolette, flache Rhomben (Abb. 58, S. 1349). Schmelzpunkt 198° (korr., vgl. KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160]). Die Krystalle neigen nicht zur Autoxydation (Unterschied von den meisten Carotinoiden), wohl aber gewisse Lösungen (KUHN und MEYER [144]).

Bixin zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus, besonders in der Kälte. In heißem Eisessig, Essigester und Chloroform ist die Löslichkeit beträchtlich (4 g in 1 l siedendem Äthylacetat; HERZIG und FALTIS [80]). Bei der Entmischung zwischen Äther-Petroläther und verdünntem Methanol geht der Farbstoff größtenteils in die Unterschicht und kann durch Erneuerung des Methylalkohols vollends in diesen übergeführt werden. Sehr verdünnte Lösungen in Essigester sind gelb, stärkere orangefarbig und tingieren grünlich-braungelb. Ähnlich sieht die heiß bereitete Lösung in Chloroform oder Eisessig aus (Tinktion braunstichiger). In Schwefelkohlenstoff ist die Löslichkeit so begrenzt, daß die violettstichige Tinktion nur wenig hervortritt.

Spektrum. Schon MARCHLEWSKI und MATEJKO (174) ist es aufgefallen, daß das Bixinspektrum an Carotinoide erinnert (Abbildungen im Original). Neuere Messungen enthält Tabelle 25.

Tabelle 25. Spektrum des Bixins (0,004 g in 1 l = ca. 10^{-5} molare Lösungen).

Lösungsmittel	Schichtdicke mm	Band	
Alkohol	10	I.	501—483 μμ
		II.	468—450 μμ
		III.	ca. 408— μμ
„	20	I.—III.	506— μμ (Verteilung der Bänder ist noch zu erkennen)
Chloroform	5	I.	510—492 μμ
		II.	479—460 μμ
		III.	ca. 411— μμ
„	10	I.	512—494 μμ (zwischen I. und II. etwas beschattet)
		II.	481—460 μμ
		III.	ca. 410— μμ
„	20	I.—III.	520 . . . 517— μμ

Absorptionsmaxima in Chloroform: *502*, *470* und *439* $\mu\mu$ (EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF [293]).

Farbenreaktionen. Vergleich mit anderen Pigmenten. Die Säurenatur des Bixins geht schon aus folgendem Reagensglasversuch hervor: schüttelt man die ätherische Lösung mit wäßriger Lauge, so wird die Oberschicht rasch und vollkommen entfärbt und das Bixin wandert nach unten; an der Grenzfläche beginnt bald das orangefarbige Alkalisalz auszukrystallisieren. Der Versuch mißlingt mit Capsanthin, Carotin oder Xanthophyll. Mit den gelben Blattfarbstoffen ist übrigens eine Verwechslung gar nicht möglich, im Hinblick auf die außerordentliche Farbkraft des Orlean-Pigments, selbst in großer Verdünnung. Leicht ist auch die Unterscheidung von Azafrin, dessen prachtvolle Reaktionen mit Ameisensäure oder Chloroform-Chlorwasserstoff beim Bixin versagen (vgl. S. 1335). Die *Farbenreaktionen des Bixins* haben KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND (160) beschrieben und mit denjenigen des Crocetins (S. 1329) verglichen:

a) Konzentrierte *Schwefelsäure* (je 1 mg Substanz in 2 cm³):
Bixin: blau, weniger rotstichig und viel beständiger als α-Crocetin.
α-Crocetin (= „Gardenidin"): blau, nach kurzer Zeit über Violett nach Braunrot umschlagend.

b) Konzentrierte *Schwefelsäure* + *Chloroform* (1 cm³ gesättigte Chloroformlösung + 0,3 cm³ Schwefelsäure):
Bixin: Chloroformlösung farblos, Schwefelsäure blau, weniger rotstichig und viel beständiger als Crocetin.
Crocetin: Chloroformlösung farblos, Schwefelsäure blau → violett → weinrot → braunrot.

c) Konzentrierte Schwefelsäure + Chloroform + *Essigsäureanhydrid* (2 cm³ gesättigte Chloroformlösung + 3 Tropfen Anhydrid + 10 Tropfen Schwefelsäure):
Bixin: Chloroform farblos, Schwefelsäure tiefblau, sehr beständig.
Crocetin: Chloroform farblos, Grenzschicht blauviolett, Schwefelsäure nach Umschütteln blauviolett → schmutzig braunviolett.

d) Rauchende *Salpetersäure* + Chloroform (je 1 cm³ gesättigte Chloroformlösung + 1 Tropfen Salpetersäure, d = 1,52):
Bixin: blau → grün → rot → farblos (sehr rasch).
Crocetin: blau → rot → farblos (sehr rasch).

e) *Ameisensäure* (je 3 mg Substanz mit 2 cm³ 99proz. Säure):
Bixin: nach kurzem Erwärmen tiefgrün, sehr beständig.
Crocetin: in der Kälte keine Reaktion, nach 5 Minuten langem Kochen und einigem Stehen gelbstichig grüne Lösung (sehr beständig).

f) *Trichloressigsäure* + Chloroform (je 2 mg Substanz + 0,3 g Säure + 0,5 cm³ Chloroform):
Bixin: braunrot (sehr stark tingierend) → nahezu farblos → tiefblau (stark tingierend).
Crocetin: braunorange → olivbraun → olivgrün → dunkelgrün → blau → violett → schmutzigbraun.
(Diese Erscheinungen sind besonders charakteristisch. Man erhitze anfangs gelinde, unterbreche aber das Erwärmen, um keine Phase zu übersehen.)

g) *Dichloressigsäure* (je 2 mg Substanz mit 0,5 cm³ Säure erwärmt):
Bixin: grün (beständig).
Crocetin: orange → braunoliv → olivgrün → rein grün (beständig).

Salze. Die Alkalisalze des Bixins sind u. a. bei VAN HASSELT (71) beschrieben. Zur Darstellung des charakteristischen Bixinkaliums $KOOC \cdot C_{22}H_{26} \cdot COOCH_3$ erhitzt man eine Lösung von 1 g Farbstoff in 50 cm³ Methylalkohol, unter Zusatz von 1 cm³ 20proz. Kalilauge bis zum Sieden und erhält beim Erkalten schöne, dunkelviolette Nadeln des Bixinats (0,8 g).

Chemisches Verhalten.

Additionsreaktionen des Bixins. Alle 9 Doppelbindungen werden nur von der katalytischen Hydrierung erfaßt (HERZIG und FALTIS [82]; KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160]; FALTIS und VIEBÖCK [55]; KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE [108], KUHN und EHMANN [136]). Chlorjod sättigt nur 6, Dirhodan nur 3 Doppel-

bindungen (Tabelle 5, S. 1271, PUMMERER, REBMANN und REINDEL [205]), der Bromverbrauch beträgt ca. 5 Mole (VAN HASSELT [71]). Vorschrift für die *Hydrierung*: KUHN und EHMANN (136). Das *Perhydrobixin* $C_{25}H_{48}O_4$ ist ein farbloses, optisch inaktives Öl. *Partielle Hydrierung*: Schon durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff hellt sich die Farbe des Bixins auf, und die Substanz wird luftempfindlich. Literatur: VAN HASSELT (71, 72, 73); KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE (108).

Ermittlung der Konstitution. Wichtige Einzelheiten der Bixinstruktur sind seit längerer Zeit bekannt. Schon VAN HASSELT (71) hat in einer inhaltsreichen Arbeit nachgewiesen, daß zwei Hydroxyle (eines frei, das andere methyliert) vorliegen, die in dem Molekül ungleichwertig gestellt sind. Es entsteht nämlich ein zweiter, von Bixin verschiedener Farbstoff („Isobixin"), wenn man die methylierte Hydroxylgruppe befreit und dafür die andere methyliert. HERZIG und FALTIS (82) erkannten, daß die Hydroxyle Carboxylen angehören, daß also das Bixin der *Monomethylester einer Dicarbonsäure* ist mit der (heute gültigen) Formel $HOOC \cdot C_{22}H_{26} \cdot COOCH_3$. Seine nächsten Derivate sind: die freie Dicarbonsäure, *Norbixin* $HOOC \cdot C_{22}H_{26} \cdot COOH$ und der *Dimethylester* des Norbixins, kurz *Methylbixin* genannt $CH_3OOC \cdot C_{22}H_{26} \cdot COOCH_3$. HERZIG und FALTIS (82) haben auch die folgenden Zusammenhänge klargelegt, die allerdings nicht den gesamten Tatbestand erschöpfen:

$C_{22}H_{26}(COOH(1))(COOH(2))$ — Norbixin ⇄ (Hydrolyse / Methylierung) $C_{22}H_{26}(COOH(1))(COOCH_3(1))$ — *Bixin* ⇄ (Hydrolyse / Methylierung) $C_{22}H_{26}(COOCH_3(1))(COOCH_3(2))$ — Methylbixin

Norbixin → (Äthylierung) $C_{22}H_{26}(COOH(1))(COOC_2H_5(2))$ — Äthyl-norbixin → (Methylierung) $C_{22}H_{26}(COOCH_3(1))(COOC_2H_5(2))$ — Erstes Methyläthylnorbixin

Bixin → (Äthylierung) $C_{22}H_{26}(COOC_2H_5(1))(COOCH_3(2))$ — Zweites Methyläthylnorbixin

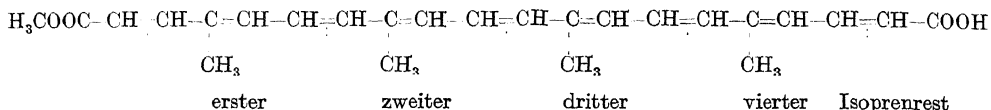
Methylbixin → (Hydrolyse) $C_{22}H_{26}(COOCH_3(1))(COOH(2))$ — Isobixin (VAN HASSELT [71])

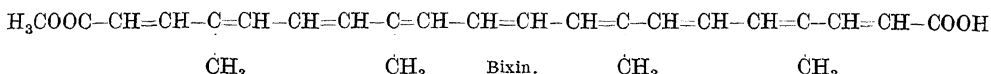
Nachdem LIEBERMANN und MÜHLE (166) qualitativ gezeigt haben, daß sich Bixin zu einem farblosen Körper hydrieren läßt, ermittelten HERZIG und FALTIS (82) die Anwesenheit von *neun Doppelbindungen* auf diesem Wege. Die Aufstellung einer *Strukturformel* verdankt man aber erst KUHN und WINTERSTEIN (150) (vgl. auch dieselben mit WIEGAND [160], sowie mit KARLOVITZ [155])[1]. Sie sprechen Bixin als einen rein aliphatischen, mit den Blattcarotinoiden verwandten Körper an, dessen Doppelbindungen, wie in den synthetischen Polyenen, konjugiert

[1] Literatur über Beobachtungen, die durch diese Bixinformel erklärt werden: VAN HASSELT (70—73), RINKES (208—211), RINKES und VAN HASSELT (212—214).

sind. Die vorgeschlagene Formel ist die eines Tetramethyl-octadeca-nonaen-dicarbonsäure-monomethylesters, den man sich auch als Kondensationsprodukt von 4 dehydrierten Isoprenresten mit 2 Molen Glyoxylsäure vorstellen kann:

$$\mathrm{H_3COOC{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{\text{erster}}{CH_3}}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{\text{zweiter}}{CH_3}}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{\text{dritter}}{CH_3}}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{\text{vierter}}{CH_3}}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH}$$

Isoprenrest

Diese Formel stützt sich auf die Angabe VAN HASSELTS (71), daß die Carboxylgruppen ungleich gestellt sind. Nach einer neuen Untersuchung von KUHN und WINTERSTEIN (307) ist es aber auch möglich, daß diese Ungleichwertigkeit durch eine unsymmetrisch gelagerte cis-Bindung bedingt ist, und daß dem Bixin folgendes, in seinem Aufbau *symmetrisches* Symbol zukommt:

$$\mathrm{H_3COOC{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}COOH}$$

Bixin.

Tatsächlich konnten KARRER, BENZ, MORF, RAUDNITZ, STOLL und TAKAHASHI (321) durch Totalsynthese des Perhydrobixinesters und des Perhydronorbixins die symmetrische Gestalt des Kohlenstoffgerüstes beweisen.

Die Formel faßt das Bixin als das Mittelstück des Lycopinmoleküls auf, wie letzteres von KARRER, HELFENSTEIN, WEHRLI und WETTSTEIN ([106], S. 1294) angegeben wurde. Es wäre also denkbar, daß Bixin aus Lycopin durch oxydativen Abbau entsteht.

Cis-trans-isomerie. Das von HERZIG und FALTIS (82) zufällig aus dem Orlean erhaltene sog. β-Bixin, welches sich mit Hilfe von Jod aus gewöhnlichem Bixin bereiten läßt, steht nach KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE (108) im Verhältnis der Cis-trans-isomerie zum Bixin, was von KUHN und WINTERSTEIN (307) durch Überführung beider Bixine in dieselbe Dihydroverbindung bewiesen wurde.

Vgl. auch bei KUHN und DRUMM (328).

Kurze Übersicht der wichtigsten Bixinabkömmlinge. *Isobixine.* Das Isobixin VAN HASSELTS (71) $C_{25}H_{30}O_4$ unterscheidet sich in folgenden Punkten vom Bixin: Es ist ziemlich löslich in Chloroform, unverseifbar mit wäßrigem Kali und liefert ein lösliches Kaliumsalz. Das Isobixin von KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE (108) ist davon ganz verschieden. Darstellung: durch Jodkatalyse (vgl. im Original). Schmelzpunkt 216—217°. Wahrscheinlich identisch mit dem β-Bixin.

Norbixin, Isonorbixin $C_{24}H_{28}O_4$. Ein Norbixin hat VAN HASSELT (71) durch Abspaltung der Methylgruppe des Bixins mit kochender Natronlauge erhalten. Von diesem Präparat ist das von KARRER und Mitarbeitern durch milde Hydrolyse erhaltene Norbixin ganz verschieden. Dieselben Forscher beschreiben auch ein Isonorbixin (Tabelle 26).

Tabelle 26. Vergleich von Norbixin und Isonorbixin.

	Norbixin (KARRER)	Isonorbixin (KARRER)
Farbe der festen Substanz . . .	rot	blaurot
Schmelzpunkt bzw. Sinterpunkt	254—255°	über 300°
Gegen Luftsauerstoff	unbeständig	beständig
Löslichkeit in wäßrigem Alkali	leicht	sehr schwer

Hydrierungsprodukte des Norbixins. Perhydro-norbixin $HOOC \cdot C_{22}H_{44} \cdot COOH$ ist ein dickes, farbloses Öl (HERZIG und FALTIS [82], KUHN und EHMANN [136]), das sich zum entsprechenden Diamin abbauen läßt (NÄGELI und LENDORFF [187])[1]. *Dihydro-norbixine* $HOOC \cdot C_{22}H_{28} \cdot COOH$: VAN HASSELT (71, 73) beschreibt drei verschiedene Präparate; KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE (108) haben ein wohldefiniertes Produkt

[1] Totalsynthese: KARRER, BENZ, MORF, RAUDNITZ, STOLL und TAKAHASHI (321).

mit Hilfe von Titantrichlorid bereitet. Bei der Reduktion hellt sich die Farbe sehr auf und die Luftbeständigkeit geht verloren.

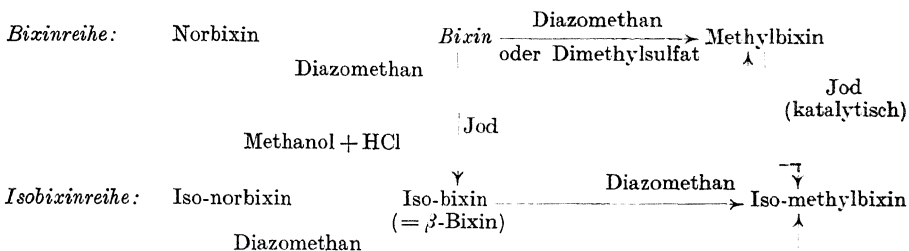
Methylbixine und ihre Reduktionsprodukte. Aus Bixin entsteht bei der Methylierung stets Methylbixin[1], hingegen ergibt Norbixin nur mit Diazomethan diese Verbindung, mit Holzgeist und Salzsäure aber Isomethylbixin, das nach HERZIG und FALTIS (82) auch durch Methylierung des Isobixins, nach KARRER und Mitarbeitern (108) durch Einwirkung von Jod auf Methylbixin sowie durch Methylierung des Isonorbixins entsteht. Es gelten also die folgenden Beziehungen:

Bixinreihe: Norbixin — Diazomethan — *Bixin* —Diazomethan oder Dimethylsulfat→ Methylbixin

Jod (katalytisch)

Methanol + HCl — Jod

Isobixinreihe: Iso-norbixin — Iso-bixin (= β-Bixin) —Diazomethan→ Iso-methylbixin

Diazomethan

Literatur über *hydrierte Methylbixine*: VAN HASSELT (71); HERZIG und FALTIS (80); MARCHLEWSKI und MATEJKO (174); KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE (108); KUHN und EHMANN (136); FALTIS und VIEBÖCK (55); FORBÁT (60). Regenerierung des Methylbixins aus seiner Dihydroverbindung: KUHN und DRUMM (328). — Der *Grundkohlenwasserstoff des Bixins* ist das Bixan $C_{24}H_{50}$, eine farblose Flüssigkeit, die mit Phytan $C_{20}H_{42}$ (Struktur: S. 1334) und Farnesan $C_{15}H_{32}$ nahe verwandt ist (KUHN und EHMANN [136]).

c) Crocetin und Crocin.

(Bruttoformel für Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$, für Crocin $C_{44}H_{64}O_{26}$; die beiden Konstitutionsformeln s. unten.)

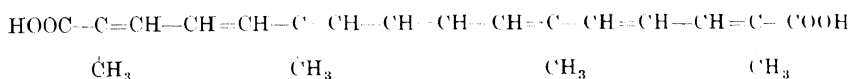
Vorkommen und Bestandteile des Safranpigments. Crocetin (= „α-Crocetin") und Crocin sind *Safranfarbstoffe*. Bekanntlich ist Safran eine in der Medizin und im Haushalte gebräuchliche Droge, die aus den getrockneten Narben des *Crocus sativus* (Iridaceae) bereitet wird, namentlich in Österreich, Spanien, Frankreich, Kleinasien usw. Die Narben bilden 2—3 cm lange Röhren, die getrocknet braunrot erscheinen und ein Gemisch von glucosidischem und etwas zuckerfreiem Farbstoff enthalten (vgl. MOLISCH [177], S. 274). Ein Teil des Pigments ist im Zellsaft der frischen Narben gelöst und läßt sich aus der Droge mit Wasser extrahieren; außerdem enthalten aber die Chromatophoren einen mit Wasser nicht ausziehbaren Farbstoff (TSCHIRCH [237, 238]). Das Pigment wird von einem farblosen Glucosid (Picrocrocin oder Safranbitter) begleitet (WINTERSTEIN und TELECZKY [264]).

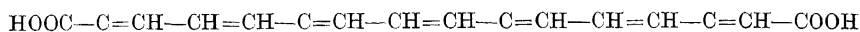
Über die chemische Zusammensetzung des Safranfarbstoffes liegen zahlreiche ältere und neuere Angaben vor (DECKER [19]), aber erst KARRER und SALOMON (121, 122, 123) haben die Natur des Pigments grundlegend geklärt: es besteht aus dem Crocetin-glucosid Crocin, daneben kommt auch ein wenig freies Crocetin vor. Die umstehend angeführten Brutto- und Strukturformeln werden von KUHN und L'ORSA (142) empfohlen. Bis vor kurzem war der um CH_2 ärmere Ausdruck ($C_{19}H_{22}O_4$) allgemein angenommen (vgl. bei KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160]; KARRER und SALOMON [123] sowie KARRER und HELFENSTEIN [101])[2].

[1] Krystallographische und röntgenographische Angaben: WALDMANN und BRANDENBERGER (334).

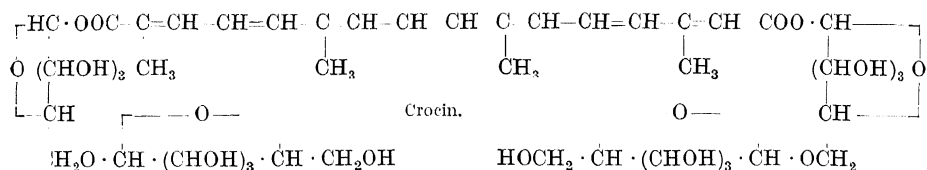
[2] *Nachtrag.* Während der Drucklegung stellten KARRER, BENZ, MORF, RAUDNITZ, STOLL und TAKAHASHI (321) auf Grund von Abbaureaktionen die folgende *Konstitutionsformel für Crocetin* auf, welche (wie Bixin, Lycopin und β-Carotin) einen *symmetrischen* Bau besitzt:

HOOC—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—CH=C—CH=CH—CH=C—COOH

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$ ist eine schön krystallisierte, siebenfach ungesättigte, aliphatische Dicarbonsäure. Sie bildet den wasserunlöslichen, geringeren Teil des Farbstoffes (KARRER und SALOMON [121, 122, 123]).

```
HOOC—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—COOH
     |              |              |              |
     CH3            CH3            CH3            CH3
```

Crocetin
(= α-Crocetin; s. auch S. 1329, Anm.).

Crocin $C_{44}H_{64}O_{26}$, gleichfalls krystallinisch, ist der Hauptbestandteil des Safranpigments. Es ist der wasserlösliche Di-gentiobiose-ester des Crocetins (KARRER und MIKI [113]):

```
┌HC·OOC—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—COO·CH———┐
|      |    |             |              |              |       |
O (CHOH)2 CH3            CH3            CH3            CH3    (CHOH)3 O
|      |                                                        |       |
└——CH        ┌————O——             Crocin.            O——        CH——————┘

 CH2O·CH·(CHOH)3·CH·CH2OH              HOCH2·CH·(CHOH)3·CH·OCH2
```

Die Zuckerreste des Crocins werden durch Alkali außerordentlich rasch abgespalten. Arbeitet man in wäßrigem Medium, so entsteht quantitativ Crocetin, ist aber Methylalkohol zugegen, so findet eine überraschend leicht verlaufende Umesterung statt, indem CH_3- an Stelle des Zuckerrestes tritt. Neben Crocetin erhält man dann auch dessen Monomethylester, das sogenannte „β-Crocetin" $H_3COOC \cdot C_{18}H_{22} \cdot COOH$ und den entsprechenden Dimethylester $H_3COOC \cdot C_{18}H_{22} \cdot COOCH_3$ („γ-Crocetin"). Bevor diese Erscheinung bekannt war, wurde die Anwesenheit aller drei zuckerfreien Farbstoffe im Safran angenommen. Nach KARRER und HELFENSTEIN (101) sind jedoch β- und γ-Crocetin Kunstprodukte. Die griechischen Buchstaben sind also entbehrlich und es genügt die Bezeichnung: Crocetin, Crocetin-methylester (Methylcrocetin) und Crocetin-dimethylester (Dimethylcrocetin).

Weiteres Vorkommen. Nach KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND (160) ist das Vorkommen von Crocetin nicht auf den Safran beschränkt; es ist nicht nur in Narben, sondern auch in Blütenblättern von Iridaceen, z. B. von *Crocus sativus* enthalten und konnte auch in den Narben des violetten Crocus (*Crocus neapolitanus*) nachgewiesen werden. Ferner ist das Pigment der „Wongsky"-Früchte (chinesische Gelbschote, *Gardenia grandiflora*, Rubiaceae), welches als „Gardenidin" bekannt war, mit Crocetin identisch; es liegt gleichfalls als Glucosid im Gewebe vor (vgl. auch MUNESADA [186]). Weiters ist auch der Farbstoff des indischen Mahagonibaumes (*Cedrela toona* ROXB., Meliaceae), der schon von PERKIN [201] isoliert und mit dem Nyctanthin von HILL und SIKKAR (Blütenpigment aus *Nyctanthes arbor tristis*, Oleaceae [83]) identifiziert wurde, nichts anderes als Crocetin (KUHN und WINTERSTEIN [151]). Aus dem in den Königskerzenblüten (*Flores verbasci*) enthaltenen Glucosid haben SCHMID und KOTTER (332) das Crocetin abgeschieden.

Nachweis im Safran. *a) Mikrochemisch.* Nach MOLISCH ([177], S. 275) läßt man die zerbröckelte Narbe (Handelsware) in einem Wassertröpfchen 5—10 Minuten liegen, bis eine stark gelbe Lösung gebildet ist und fügt rasch einen großen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu. Sofort tritt die blau- bis blauviolette Färbung auf. Nach TUNMANN (244) eignet sich am besten die Überführung in *Anilin-crocetin* zum Nachweis: Safranpulver wird unter dem Deckglas in Anilin bis zur Blasenbildung 2—3 Minuten lang erwärmt; in 10 bis 12 Stunden entstehen zahlreiche dunkelrote, in Rotbraun polarisierende, bis 70 μ lange Sphärite, die sich in Alkohol oder Glycerin langsam auflösen. Auch die Darstellung von *Coniin-crocetin* kann diagnostisch brauchbar sein. Man streut das Safranpulver auf einen Tropfen Wasser, setzt eine 0,1 proz. wäßrige Coniinlösung zu und erwärmt. Schon während

des Eintrocknens erscheinen tiefgelbe, einzeln liegende, bis 70 μ lange, prismatische Nadeln von gerader Auslöschung. Endlich läßt sich der Nachweis durch Benzoylierung oder durch Umwandlung in Kaliumsalz führen (TUNMANN [244]).

Neue Mikromethode zur Abtrennung und Bestimmung von Crocetin, nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1263.

b) Spektroskopischer Nachweis (TSCHIRCH [238]). Man bereitet hierzu einen Extrakt in Alkohol (Näheres über dessen Spektrum vgl. unten). Die mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Lösung zeigt ein Band bei 493—518 $\mu\mu$ und bei der Erhöhung der Schichtdicke ein schwaches Band: 600—625 $\mu\mu$.

Crocin (KARRER und SALOMON [122]). *Isolierung.* 260 g bei 90° getrockneter und zuerst mit Äther erschöpfter Safran werden einmal mit 2 l 70proz. Alkohol extrahiert, ebensoviel 95proz. Alkohol zugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Die klare Lösung wird dann von dem an den Gefäßwandungen anhaftenden Öl abgegossen, hierauf mit 700 cm³ Äther versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hat sich wiederum etwas Öl abgeschieden, von dem abgegossen werden kann. (Diese beiden ersten Fällungen bestehen fast ausschließlich aus harzigen Nebenprodukten.)

Die alkoholisch-ätherische Lösung wird jetzt mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, wobei eine starke Trübung entsteht. Man überläßt die Flüssigkeit während einer Woche sich selbst. Die Lösung ist dann wieder klar geworden; am Boden des Gefäßes hat sich eine reichliche Menge schwarzbraunen Öles abgeschieden und auch an den Wandungen haftet etwas, schon mit festen Anteilen durchsetztes Öl. Die Lösung wird abgegossen; aus ihr scheidet sich nach wochenlangem Stehen noch eine kleine Menge mikrokrystallines, fest an den Wandungen haftendes *Crocin* ab, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus 80proz. Alkohol rein ist. Die Hauptmenge aber findet sich in der öligen Abscheidung, die mit 100 cm³ siedendem 80proz. Alkohol ausgekocht wird. Es geht größtenteils in Lösung; vom Ungelösten gießt man heiß ab. Die Lösung scheidet beim Abkühlen wieder ein Öl aus, von welchem man die Mutterlauge abtrennt. (Diese Öle sind zur Hauptsache harzige Nebenprodukte.)

Die alkoholische Lösung gibt beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur manchmal noch eine geringe Menge Öl; aber gewöhnlich beobachtet man, daß sich bald feste Substanz abzuscheiden beginnt. Die Flüssigkeit wird dann nochmals abgegossen, evtl. mit Crocin geimpft und 1 Woche bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Krystallisation des Crocins, selbst reiner Präparate, verläuft sehr langsam. Nach Ablauf der ersten Woche trennt man die Mutterlauge erneut von den Krystalldrusen und bewahrt sie eine weitere Woche bei 0° auf, wodurch man eine zweite Krystallisation gewinnt. Dieselbe wird noch zweimal aus 80proz. Alkohol umkrystallisiert und ist dann rein. (Die erste Krystallisation enthält auch einen schwerer löslichen Begleitstoff.)

Eigenschaften des Crocins: Schmelzpunkt 186°. In kaltem Wasser langsam, mit rotgelber Farbe löslich, leicht in heißem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol und Äther. Enthält auch im Vakuum, bei 100° getrocknet, 2 Mole Krystallwasser. Bei der sauren Hydrolyse entsteht Glucose, bei der vorsichtigen Spaltung mit alkoholischem Ammoniak Gentiobiose (KARRER und MIKI [113]).

Isolierung von Crocetin und seiner Methylester („β- und γ-Crocetin“). *a*) Einfacher als Crocin, kann *Crocetin aus Safran isoliert* werden, auf Grund der Beobachtung, daß sich der Zucker in wenigen Sekunden mit 1proz. Kaliumhydroxyd abspalten läßt (KARRER und SALOMON [121], KARRER und HELFENSTEIN [101]).

Extraktion. 500 g Safran wurden bei 80—90° 4—5 Stunden getrocknet, pulverisiert und im Soxhlet mit 1 l Äther ca. 24 Stunden lang ausgezogen. Dabei

gehen Fette, ätherische Öle und Picrocrocin in Lösung. Der Rückstand wird an der Luft getrocknet, in einem Glasstutzen mit 3,5 l 70proz. Alkohol übergossen und unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Die dunkelrotbraune Flüssigkeit läßt sich gut abnutschen. Man konzentriert das Filtrat im Vakuum bei 60° auf ca. 1,5 l und filtriert es noch heiß. Der abdestillierte Alkohol wird wieder auf 70 Volumprozente gebracht und zur nochmaligen Extraktion des auf der Nutsche verbliebenen Rückstandes verwendet. Der zweite Auszug ist bereits heller; eine dritte Extraktion erübrigt sich, wenn man die Safranrückstände auf der Nutsche mit 70proz. Alkohol wäscht und gut abpreßt.

Hydrolyse. Die vereinigten, konzentrierten Auszüge verdünnt man mit Wasser auf 2,5 l und versetzt die Flüssigkeit unter Umrühren mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 500 cm³ Wasser. Die klare, tief rotbraune Lösung trübt sich bei der Zugabe des Alkalis und in wenigen Minuten ist die Flüssigkeit mit gelben, glitzernden Teilchen durchsetzt, die langsam zu Boden sinken und hauptsächlich aus Äthylestern des Crocetins bestehen. Man läßt, vor Licht und Luft geschützt, über Nacht stehen und säuert die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an. Hierauf nutscht man den dicken, gelbroten Niederschlag ab, wäscht mit Wasser gut aus, trocknet ihn auf Ton und kocht ihn mit 200 cm³ 10proz. alkoholischer Kalilauge während 1 Stunde. Dadurch werden die Crocetinester verseift und das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz des Crocetins bleibt als gelbrotes, körniges Pulver ungelöst. Es wird nach dem Erkalten abgenutscht und mit 200 cm³ Eisessig aufgekocht, wobei das Kaliumsalz zerlegt wird. Nach dem Erkalten saugt man das rohe Crocetin ab und krystallisiert es aus Pyridin um.

b) Isolierung von Crocetin aus den Blütenblättern von Crocus luteus (KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160]). 50 g getrocknete, gemahlene Blütenblätter wurden mit 100 cm³ 70proz. Aceton 24 Stunden geschüttelt, abgesaugt und mit derselben Menge des 70proz. Acetons nachgewaschen. Das Aceton wurde im Vakuum abdestilliert und die 40° warme Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht (1% freies NaOH). Nach 1/2 Stunde säuert man mit Eisessig schwach an. Beim Durchschütteln mit 10 cm³ Äther erscheinen feine Flocken des Farbstoffs in der Grenzschicht der beiden Lösungsmittel. Die wäßrige Schicht wird abgelassen und das Crocetin auf einem Nagel abgesaugt. Nach raschem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid lagen 35 mg (0,07%) reines Crocetin vor.

Beschreibung des Crocetins und seiner Methylester. Crocetin (α-Crocetin; KARRER und SALOMON [121—123]), HOOC · $C_{18}H_{22}$ · COOH [Abb. 59, S. 1350]). Die bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz schmilzt bei 275—276° (unkorr.) bzw. 285° (korr.). Bei raschem Erhitzen kann man den Schmelzpunkt höher finden. In Wasser und in den meisten organischen Solventien ist das Crocetin unlöslich, mit Ausnahme von Pyridin, aus dem es sich in prachtvollen, scharlachrot glänzenden Blättern auskrystallisieren läßt und dann Krystall-Pyridin enthält. Das letztere entweicht bei 100° im Vakuum, wobei die Krystalle undurchsichtig, weniger glänzend und blaustichig rot werden. — Die Farbe des Crocetins ist von der des Diphenyl-tetradeca-heptaens kaum zu unterscheiden (KUHN und WINTERSTEIN [152]).

Von verdünnter Natronlauge wird der Farbstoff leicht aufgenommen, auch Soda löst etwas. Die Salze sind rein gelb gefärbt. Leitet man in die klare Lösung des Alkalisalzes Kohlendioxyd, so tritt bald Trübung und Abscheidung von freiem Crocetin ein. Zusatz von Ammoncarbonat zur alkalischen Lösung bewirkt ebenfalls momentane Ausfällung des Crocetins (nicht des Ammoniumsalzes).

Crocetin-monomethylester (*β-Crocetin*) $CH_3OOC \cdot C_{18}H_{22} \cdot COOH$ schmilzt, aus α-Crocetin gewonnen, bei 218°. Es krystallisiert aus Chloroform in länglichen, rechteckigen Blättchen und ist in der Farbe dem Dimethylester ähnlich.

Crocetin-dimethylester (*γ-Crocetin*) $CH_3OOC \cdot C_{18}H_{22} \cdot COOCH_3$. Schmelzpunkt 215—216° (unkorr.). Aus Eisessig scheidet es sich beim langsamen Erkalten in Form von strahligen Drusen ab, aus Chloroform + Alkohol schießen rhomboedrisch erscheinende, in Wirklichkeit sechsseitige Platten hervor, aus warmem Chloroform + Holzgeist nahezu reguläre Sechsecke (Abb. 59, Abb. 1350). Beträchtlich löslich in Aceton, Benzol, Essigester, besonders in Chloroform. Die Lösungen sind rein rotgelb, die Krystalle rotgelb bis ziegelrot, je nach der Korngröße (KARRER und SALOMON [121—123], KARRER und HELFENSTEIN [101]).

Sichtbares Spektrum: S. 1435. Ultraviolettspektrum: KAWAKAMI (300). — Die Farbreaktionen (Näheres S. 1326) erinnern in manchen Punkten an Bixin.

Chemische Umwandlungen. Crocetin ist, wie Bixin, auffallend luftbeständig, was auf der schützenden Wirkung der endständigen Carboxyle beruht. Viel leichter tritt Autoxydation ein, wenn das Crocetin in Natronlauge gelöst ist. Der Vorgang wird von Hämin katalysiert (KUHN und MEYER [144]).

Katalytische Hydrierung. Die strukturelle Klärung der Crocetine wurde durch den Hydrierversuch von KARRER und SALOMON (122, 123) eingeleitet. Die Anlagerung verlief glatt bei Anwendung von 2 g Crocetin-dimethylester in 400 cm³ Eisessig (warm gelöst) und 1 g Platin. Die rotgelbe Farbe der Lösung war selbst nach Aufnahme von neun Zehnteln des Wasserstoffes noch nicht merklich abgeblaßt und ging erst am Schlusse der Reduktion verloren. Gesamtverbrauch: 14 H. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern wurde der *Perhydro-crocetin-dimethylester* in Form eines farb- und geruchlosen, optisch inaktiven Öles isoliert (Siedepunkt im Hochvakuum 198—200°).

Dihydro-crocetin. KARRER, HELFENSTEIN und WIDMER (107) ist es gelungen, die partielle Reduktion des Safranfarbstoffes mit Titanchlorid durchzuführen. Das erste Wasserstoffmolekül wird leicht aufgenommen, und zwar sehr wahrscheinlich an den Enden des konjugierten Systems. Der Dihydrokörper (Schmelzpunkt 192—193°) ist krystallisiert; er besitzt nur mehr eine hell-schwefelgelbe Farbe (zwischen Diphenyl-hexatrien und -octatetraen liegend, KUHN und WINTERSTEIN [152]) und ist außerordentlich leicht autoxydabel, da nun das Doppelbindungssystem nicht mehr mit den Carboxylen benachbart ist. In Gegenwart von Piperidin (bzw. anderen Stickstoffbasen) und Sauerstoff wird der Dimethylester des Dihydrocrocetins in den Farbstoff rückverwandelt (KUHN und DRUMM [328]).

Tabelle 27 zeigt, wie sich die Farbreaktionen bei der stufenweisen Wasserstoffanlagerung ändern (KARRER, HELFENSTEIN und WIDMER [107]).

Tabelle 27. Farbenreaktionen des Crocetins und seiner Hydrierungsprodukte.

	Crocetin	Dihydro-crocetin	Hexahydro-crocetin
Konzentrierte H_2SO_4 . . .	violettblau	blaustichig weinrot	braunrot
Konzentrierte HNO_3 .	blutrot, verblassend	orange, verblassend	braunrot, verblassend
$SnCl_4$ (zur Lösung in wenig Eisessig)	tiefviolett	über Violett nach Rotorange umschlagend	über Violett nach Braun umschlagend
Ameisensäure (95proz., kalt)	—	hellgrün	

Abbau zum Grundkohlenwasserstoff Crocetan: KARRER und GOLDE [98]. Zusammensetzung: $C_{20}H_{42}$ (vgl. bei KUHN und L'ORSA [142]).

Cis-trans-Umlagerungen sind mit Crocetin nicht gelungen, es ist daher wahrscheinlich, daß das Crocetin dem *Iso*bixin entspricht (KARRER, HELFENSTEIN, WIDMER und VAN ITALLIE [108]).

Abbau und Konstitution.

KARRER und SALOMON (122) haben die Polyennatur des Safranpigments erkannt, indem sie Crocetin-dimethylester („γ-Crocetin") katalytisch hydrierten. Sie sprachen den Perhydrokörper als den Dimethylester einer gesättigten, aliphatischen Dicarbonsäure an. Auf Grund der außerordentlich starken Lichtabsorption im ultravioletten Gebiet.

[1] Absorptionsmaxima in Chloroform für γ-Crocetin: 464 und 437 μμ (EULER, KARRER, KLUSSMANN und MORF [293]).

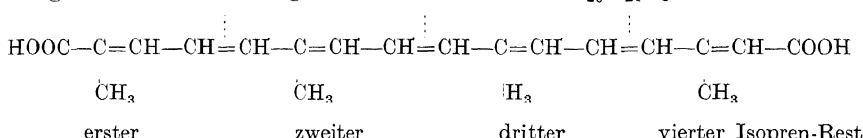
sowie der reichlichen Glyoxalbildung beim Ozonabbau haben sie auf die Konjugation der Doppelbindungen geschlossen. Auch die Anwesenheit von Methylseitenketten ist postuliert worden. Hiermit waren die wesentlichsten Züge der Konstitution festgelegt.

Für die Bruttoformel des Crocetins galt bis vor kurzem der Ausdruck $C_{19}H_{22}O_4$ (KUHN, WINTERSTEIN und WIEGAND [160] sowie KARRER und SALOMON [123]).

Jüngst haben KUHN und L'ORSA (142) die Formel in $C_{20}H_{24}O_4$ abgeändert, da der nach einem verbesserten Verfahren durchgeführte Abbau mit Chromsäure, nicht wie die Permanganatmethode 3, sondern 4 Methylseitenketten anzeigt, die als Essigsäure gefaßt werden können. Dadurch ist die Rolle von 4 C-Atomen festgelegt, zwei müssen nach dem Ergebnis der Titration Carboxyle bilden und vierzehn sind zur Ausbildung der sieben konjugierten Doppelbindungen erforderlich. Die Höhe des Molekulargewichtes wurde auf röntgenographischem Wege bestätigt. Die zunächst aufgestellte Crocetinformel $C_{20}H_{24}O_4$

HOOC—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—CH=CH—C=CH—COOH

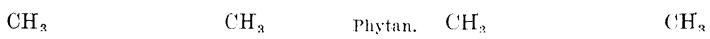
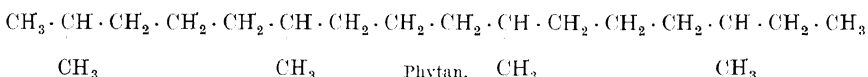
CH₃ CH₃ CH₃ CH₃

erster zweiter dritter vierter Isopren-Rest

läßt sich aus dem Norbixin (vgl. hierzu S. 1328) ableiten, wenn man sich an beiden Enden der Polyenkette je 2 Kohlenstoffatome oxydativ abgebaut denkt. So entspricht das Crocetinsymbol (in dem die Lage der Methyle noch nicht unmittelbar bewiesen wurde) gerade vier Isoprenresten.

Nach EMDE (26) soll Lävulinsäure Zwischenstufe der Crocetin-Biosynthese sein.

Auf Grund der obigen Formel gilt nach KUHN und L'ORSA (142) für den von KARRER und GOLDE (98) dargestellten, gesättigten Grundkohlenwasserstoff *Crocetan* der Ausdruck $C_{20}H_{42}$; dessen Aufbau wäre dann mit dem von FISCHER (56) für Phytan ermittelten konstitutiv identisch:

$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$

CH_3 CH_3 Phytan. CH_3 CH_3

Jüngst stellten indessen KARRER u. Mitarb. die S. 1329 Anm. abgedruckte *symmetrische Crocetinformel* auf (*Nachtrag*).

d) Azafrin.

(Bruttoformel $C_{28}H_{40}O_4$, partielle Konstitutionsformel: S. 1336.)

Dieser in mancher Beziehung mit Bixin bzw. Crocetin vergleichbarer Farbstoff ist von LIEBERMANN (164) entdeckt und gemeinsam mit SCHILLER (165) sowie MÜHLE (166) untersucht worden. Ihrer unvollendet gebliebenen Arbeit schließen sich neue Versuche von KUHN, WINTERSTEIN und ROTH (159) an, welche u. a. zur Aufstellung der obigen Bruttoformel und einer wahrscheinlichen teilweise aufgelösten Konstitutionsformel führten.

Vorkommen. Azafrin bildet einen Bestandteil der Wurzel von *Escobedia scabrifolia* und *E. linearis* SCHL. (Scrophulariaceen). Die Pflanze wächst im tropischen Amerika und wird in Paraguay als „Azafran" oder „Azafranillo" zum Färben von Fetten gebraucht. Die Wurzeln zeigen fleckenweise lebhaft orangefarbige Ausblütungen; dasselbe Pigment ist in geringeren Mengen auch in dem Holze der Wurzel und des Stengels enthalten. Eine gute Droge lieferte z. B. 1% Azafrin, die Ausblütungen rund 3%.

Mikrobestimmung und *Trennung* von anderen Carotinoiden nach KUHN und BROCKMANN (135): S. 1263.

Isolierung. Man extrahiert das zerklopfte oder pulverisierte Material im Soxhlet mit Benzol und erhält durch Abdampfen ein gutes Rohprodukt. Oder es wird in Portionen zu 50 g mit Chloroform extrahiert. Die Auszüge von zehn

Chargen (insgesamt 1,5 l) wurden auf 100 cm³ eingeengt; bei 24stündigem Stehen im Eisschrank schied sich der größte Teil des Azafrins (vermengt mit etwas Harz) in kugeligen Aggregaten ab. Zur Reinigung wird der Farbstoff in 0,1 n-alkoholischer Kalilauge gelöst, von einer grauen Masse filtriert, mit Essigsäure gefällt und aus Toluol umkrystallisiert. Reinausbeute z. B. 7,5 g aus 3 kg Droge.

Beschreibung und Farbreaktionen. Feine, orangerote Prismen, die häufig zu Sternen oder Büscheln gruppiert sind. Schmelzpunkt 212⁰ (korr.). Der Farbstoff ist gut löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform, auch in geschmolzenem Kokusnußfett, wenig in Äther, nicht in Wasser. Azafrin ist eine einbasische Säure, von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen und beim Ansäuern unverändert abgeschieden. Äquivalentgewicht 440. Spec. Drehung: $[\alpha]_C^{25} = -75{,}5^0$ (in absolutem Alkohol). Azafrin zeichnet sich durch eine Reihe schöner *Farbreaktionen* aus. Außer der Blaufärbung mit Schwefelsäure reagiert es mit fast allen starken Mineralsäuren, sowie mit Ameisen-, Oxal- und Trichloressigsäure. a) Die Schwefelsäureprobe gelingt schon, wenn man die konzentrierte, orangegelbe Eisessiglösung mit einigen Tropfen 15proz. Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit kocht (Violettfärbung). b) Bei der gleichen Arbeitsweise mit Salzsäure: Violettfärbung. Diese Reaktionen treten nach mehreren Stunden auch in der Kälte ein. c) Leitet man Chlorwasserstoff in die kalt gesättigte Chloroformlösung, so entsteht eine kornblumenähnliche Färbung. d) Eine prachtvolle Violettfärbung zeigt sich beim Aufkochen mit wasserfreier Ameisensäure. Durch Verdünnen mit Wasser wird eine permanganatrote Farbe hervorgerufen.

Spektrum (optische Schwerpunkte: KUHN, WINTERSTEIN und ROTH [159]). Es fällt die große Ähnlichkeit mit Crocetin auf (Tabelle 28).

Tabelle 28. Spektroskopischer Vergleich von Azafrin und Crocetin.

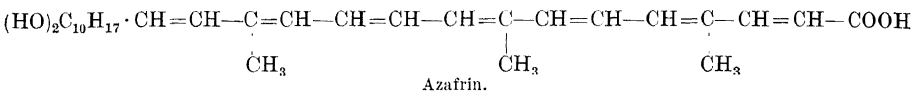
	Azafrin	
In Chloroform	*458,0* *428,0*	*463,0* *435,5*
In Pyridin	*458,0* *428,0*	*464,0* *436,0*
In Natriumhydroxyd	*447,0* *422,0*	*450,0* *423,5*

Chemisches Verhalten und Konstitution. Azafrin zeigt die wichtigsten Merkmale der Polyene. Es wird in Eisessiglösung in Gegenwart von Platin oder Platinoxyd leicht, unter Entfärbung reduziert und nimmt 7 Mole Wasserstoff auf. *Perhydro-azafrin* ist ein schwach linksdrehendes Öl, $[\alpha]_D^{20} = -6{,}7^0$ (in Alkohol). — In Chloroform werden nur 4 Mole *Brom* gebunden. Mit *Jod* in Benzol entsteht ein grünlichschwarzes, krystallisiertes Jodid, das sich in Chloroform mit königsblauer Farbe löst. — Von den 4 Sauerstoffatomen des Azafrins sind nach KUHN und Mitarbeitern zwei in Form eines *Carboxyls* anwesend, während die beiden anderen *Hydroxyle* bilden. Es ergibt sich also der folgende Zusammenhang zwischen den Funktionen des Sauerstoffs in den drei natürlichen Polyensäuren mit 4 O-Atomen:

Crocetin enthält 2 freie COOH-Gruppen, aber kein Hydroxyl.
Bixin ,, 1 freies COOH und 1 $COOCH_3$, kein Hydroxyl.
Azafrin ,, 1 freies COOH und 2 OH-Gruppen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde die Anwesenheit von 5 Methylgruppen, entsprechend 5 Isoprenresten festgestellt. Auf Grund der vorliegenden

Beobachtungen läßt sich für Azafrin nach KUHN, WINTERSTEIN und ROTH (159) die untenstehende Strukturformel[1] einer *siebenfach ungesättigten, optisch aktiven, monocyclischen Dioxy-monocarbonsäure* diskutieren.

$$(HO)_2C_{10}H_{17} \cdot CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH{-}COOH$$

Azafrin.

Die eine Endgruppe ist — COOH, die andere ein zweifach hydroxylierter, aus zwei Isoprenen aufgebauter Terpenrest. „Das Azafrin steht dieser Formel gemäß zwischen den Xanthophyllen, in denen die Polyenkette durch zwei hydroxylhaltige, hydroaromatische Ringsysteme abgegrenzt wird und den Farbstoffen der Bixinreihe, bei denen die Kette konjugierter Doppelbindungen beiderseits durch eine Carboxylgruppe abgeschlossen wird.“

Methylester des Azafrins $(HO)_2C_{27}H_{37} \cdot COOCH_3$. Zur Kennzeichnung des Azafranillofarbstoffes ist vor allem der vorzüglich krystallisierende Methylester geeignet, mit dem Azafrin in demselben Verhältnis steht wie Crocetin zu β-Crocetin oder wie Bixin zu Methylbixin. Darstellung: Man löst Azafrin in 0,1 n-Natronlauge, versetzt abwechselnd mit Dimethylsulfat und n-Natron, so daß die Reaktion dauernd schwach alkalisch bleibt. Sobald sich der feinkrystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrt (nach etwa 3 bis 4 Stunden) wird abgenutscht und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Größere Mengen löst man in Methanol + Äther und verjagt den letzteren.

Der Methylester bildet glänzende Blättchen (aus Methanol, Schmelzpunkt 193°, korr.) oder wetzsteinförmige Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Alkali, löslich in den meisten Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, sehr leicht in Chloroform. Bei der Entmischung zwischen Äther-Petroläther (1 : 1) und 80proz. Methanol geht der Methylester zum großen Teil in die Unterschicht. Methylazafrin gibt schöne *Farbenreaktionen*. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Salzsäure in ätherischer Lösung: mit 20proz. Säure keine Reaktion, mit 25proz. gelb, dann violettrot. Dieses Verhalten erinnert an Fucoxanthin und Violaxanthin, nicht an γ-Crocetin oder Methylbixin. Weitere Farbenreaktionen s. bei KUHN, WINTERSTEIN und ROTH (159). — Durch Reduktion des Azafrins mit Aluminiumamalgam wird ein schwefelgelber, sehr autoxydabler Dihydrokörper erhalten; bei der katalytischen Hydrierung entsteht das linksdrehende *Perhydro-methylazafrin* in Form eines dickflüssigen, farblosen Öles; $[\alpha]_D^{20} = -9^0$ (in Alkohol). — *Azafrin-äthylester* $(HO)_2C_{27}H_{37} \cdot COOC_2H_5$ krystallisiert aus Alkohol in kurzen, roten Prismen. Schmelzpunkt 182° (korr.).

Literatur.

(Die Zusammenstellung reicht bis zum Sommer 1932; sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Vgl. auch die „Nachträge“, S. 1343.)

(*1*) AHMAD, B.: Weitere Beobachtungen über die Beziehung von Carotin zu Vitamin A. Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, Trans. 12 (1931). — (*2*) Über das Schicksal des Carotins nach der Aufnahme in den tierischen Organismus. Biochem. Journ. **25**, 1195 (1931).

(*3*) BALY, E. C. C.: Photosynthese und die Funktionen der Pigmente in der lebenden Pflanze. Journ. Soc. Dyers Colourists **38**, 4 (1922). — (*4*) BALY, E. C. C., u. J. B. DAVIES: Die Photosynthese von natürlich vorkommenden Verbindungen III. Photosynthese in vivo und in vitro. Proc. Roy. Soc. A **116**, 219 (1927). — (*5*) BILGER, L. N.: Zusammensetzung und Eigenschaften von gewissen roten und gelben Pflanzenfarbstoffen. Bull. basic science Res., Cincinnati [IV] **3**, 37 (1931). — (*6*) BINET, L., u. M. V. STRUMZA: Blutbildungsvermögen des Carotins. C. r. de l'Acad. des sciences **192**, 1758 (1931). — (*7*) BEZSSONOFF, N.: Vitamin A und Carotin. Ebenda **190**, 529 (1930). — (*8*) BODENDORF, K.: Anomalien bei Benzopersäureoxydationen. Arch. der Pharm. **268**, 491 (1930). — (*9*) BÜRGI, E.: Die Pflanzenfarbstoffe und das Wachstumsvitamin A. Ztschr. Vitaminkde **1930**, 219.

(*10*) CAPPER, N. S.: Vitamin A und Carotin. Nature **126**, 685 (1930). — (*11*) CAPPER, N. S., I. M. W. MCKIBBIN u. J. H. PRENTICE: Die Umwandlung von Carotin in Vitamin A durch Hühner. Biochem. Journ. **25**, 265 (1931). — (*12*) CHIBNALL, A. C., u. H. J. CHANNON: Die ätherlöslichen Substanzen des Zellplasmas der Kohlblätter. Ebenda **23**, 176 (1929). — (*13*) COLLISON, D. L., E. M. HUME, J. SMEDLEY-MACLEAN u. H. H. SMITH: Über die Natur

[1] Modifiziert auf Grund einer freundlichen Privatmitteilung der Herren R. KUHN und A. WINTERSTEIN.

des in grünen Blättern enthaltenen Vitamin A. Ebenda **23**, 634 (1929). — (*14*) CONNEL, S. J. B.: Die colorimetrische Bestimmung von Lycopin. Ebenda **18**, 1127 (1924). — (*15*) CONNOR, CH. L.: Lipochromstudien. Amer. J. Path. **4**, 227, 235, 293 (1928). — (*16*) COURCHET: Untersuchungen über Chromoleuciten. Ann. sciences natur. [7] **7**, 263 (1888). — (*17*) COWARD, K. H.: Die Lipochrome ätiolierter Weizenkeimlinge. Biochem. Journ. **18**, 1123 (1924). — (*18*) Einige Beobachtungen über die Extraktion und Schätzung der Lipochrome aus tierischem und pflanzlichem Gewebe. Ebenda **18**, 1114 (1924).

(*19*) DECKER, F.: Beiträge zur Kenntnis des Crocetins. Arch. der Pharm. **252**, 139 (1915). — (*20*) DHÉRÉ, C. H., u. L. RYNCKI: Über die Absorption der sichtbaren und ultravioletten Strahlen durch die carotinoiden Pigmente. Compt. rend. **157**, 501 (1913). — (*21*) DIELS, O.: Die „Dien-Synthesen", ein ideales Aufbauprinzip organischer Stoffe. Ztschr. f. angew. Ch. **42**, 911 (1929). — (*22*) DRUMMOND, J. C., B. AHMAD u. R. A. MORTON: Weitere Beobachtungen über die Beziehung zwischen Carotin und Vitamin A. Journ. Soc. Chem. Ind. **49**, Trans. 291 (1930). — (*23*) DUGGAR, B. M.: Lycopersicin, das rote Pigment der Tomate und der Einfluß der Begleitumstände auf ihre Entwicklung. Washington Univ. Stud. **1**, 22 (1913). — (*24*) DULIERE, W., R. A. MORTON u. J. C. DRUMMOND: Die behauptete Beziehung zwischen Carotin und Vitamin A. Journ. Soc. Chem. Ind. **48**, Trans. 316 (1929).

(*25*) EDER, J. M.: Sensibilisierungsspektren von Pflanzenfarbstoffen auf Bromsilberkollodium. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIa **124** (1915), 16 Seiten. — (*26*) EMDE, H.: Mitteilungen zur Biosynthese. Helv. chim. Acta **14**, 881 (1931). — (*27*) ESCHER, H. H.: Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins. Dissert., Zürich (1909). — (*28*) Über den Farbstoff des Corpus luteum. Ztschr. f. physiol. Ch. **83**, 198 (1913). — (*29*) Krystallisierte Carotinoide aus Blüten des Wiesenranunkels und aus Hagebutten. Helv. chim. Acta **11**, 752 (1928). — (*30*) EULER, B. v.: Zur Kenntnis des A-Vitamins in Serum und Leber. Svensk Kem. Tidskr. **42**, 302 (1930)— (*31*) EULER, B. v., u. H. v. EULER: Neue Ergebnisse über A-Vitamine. Klin. Wchschr. **9**, 916 (1930). — (*32*) EULER, B. v., H. v. EULER u. H. HELLSTRÖM: Beziehung zwischen der Antimontrichloridreaktion des A-Vitamins und einiger Carotinoide. Svensk Kem. Tidskr. **40**, 256 (1928); Biochem. Ztschr. **203**, 370 (1928). — (*33*) A-Vitaminwirkungen der Lipochrome. Biochem. Ztschr. **203**, 370 (1928). — (*34*) EULER, B. v., H. v. EULER u. P. KARRER: Zur Biochemie der Carotinoide. Helv. chim. Acta **12**, 278 (1929). — (*35*) Beobachtungen an Epiphysen und an Leberextrakten von Ratten nach Carotinoidfütterung. Biochem. Ztschr. **209**, 240 (1929). — (*36*) EULER, H. v., V. DEMOLE, P. KARRER u. O. WALKER: Über die Beziehung des Carotingehaltes zur Vitamin-A-Wirkung in verschiedenen pflanzlichen Materialien. Helv. chim. Acta **13**, 1078 (1930). — (*37*) EULER, H. v., V. DEMOLE, A. WEINHAGEN u. P. KARRER: Weitere Beobachtungen über die Beziehungen des Wachstumsfaktors zum Carotin. Ebenda **14**, 831 (1931). — (*38*) EULER, H. v., u. M. GARD: Adsorptionsversuche an Carotinoiden. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. B **10**, Nr 19 (1931). — (*39*) EULER, H. v., u. H. HELLSTRÖM: Über die Bildung von Xanthophyll, Carotin und Chlorophyll in belichteten und unbelichteten Gerstenkeimlingen. Ztschr. f. physiol. Ch. **183**, 177 (1929). — (*40*) Über die Veränderung der Menge der Carotinoide bei der Entwicklung des Hühnereies. Biochem. Ztschr. **211**, 252 (1929). — (*41*) EULER, H. v., H. HELLSTRÖM u. E. KLUSSMANN: Physikalisch-chemische Beobachtungen und Messungen an Carotinoiden. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. B **10**, Nr 18 (1931). — (*42*) EULER, H. v., H. HELLSTRÖM u. M. RYDBOM: Bestimmung kleiner Mengen von Carotinoiden. Mikrochemie, PREGL-Festschr., S. 69 (1929). — (*43*) EULER, H. v., u. B. JANSSON: Beziehungen zwischen Ergosterin und Carotin. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. B **10**, Nr 17 (1931). — (*44*) EULER, H. v., u. P. KARRER: Zur Kenntnis des A-Vitamins des Lebertrans. Naturwissenschaften **19**, 676 (1931). — (*45*) Zur Kenntnis hochkonzentrierter Vitamin-A-Präparate. Helv. chim. Acta **14**, 1040 (1931). — (*46*) EULER, H. v., P. KARRER, H. HELLSTRÖM u. M. RYDBOM: Die Zuwachswirkung der isomeren Carotine und ihrer ersten Hydrierungsprodukte. Ebenda **14**, 839 (1931). — (*47*) EULER, H. v., P. KARRER, E. v. KRAUSS u. O. WALKER: Zur Biochemie der Tomatenfarbstoffe. Ebenda **14**, 154 (1931). — (*48*) EULER, H. v., P. KARRER u. M. RYDBOM: Über die Beziehungen zwischen A-Vitaminen und Carotinoiden. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2445 (1929). — (*49*) Neue Versuche über den Einfluß des Blattxanthophylls auf das Wachstum von Ratten. Helv. chim. Acta **14**, 1428 (1931). — (*49a*) EULER, H. v., u. E. NORDENSON: Zur Kenntnis des Möhrencarotens und seiner Begleitsubstanzen. Ztschr. f. physiol. Ch. **56**, 223 (1908). — (*50*) EULER, H. v., u. M. RYDBOM: Beobachtungen über A-Vitamine, Polyene und Ergosterylphosphorsäuren. Svensk Kem. Tidskr. **41**, 223 (1929). — (*51*) Zur Kenntnis der Vitaminwirkungen von Carotin. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. B **10**, Nr 10, 1 (1930). — (*52*) EULER, H. v., M. RYDBOM u. H. HELLSTRÖM: Wachstumsfaktoren in Pflanzen. Svensk Kem. Tidskr. **42**, 277 (1931). — (*53*) EULER, H. v., u. H. WILLSTÄDT: Zur Kenntnis der Verbindungen zwischen Metallchloriden und Polyenen. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. B **10**, Nr 9, 1 (1929). — (*54*) EWART, A. J.: Über die Funktion des Chlorophylls. Proc. Roy. Soc. B **89**, 1 (1915).

(*55*) FALTIS, F., u. F. VIEBÖCK: Über Bixin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 701 (1929). — (*56*) FISCHER, F. G.: Die Konstitution des Phytols. Liebigs Ann. **464**, 69 (1928). — (*57*) FISCHER, H.: Zur Kenntnis des Phylloerythrins (Bilipurpurins). Ztschr. f. physiol. Ch. **96**, 292 (1915/16). — (*58*) FISCHER, H., u. H. RÖSE: Isolierung von Carotin aus Rindergallensteinen. Ebenda **88**, 331 (1913). — (*59*) FODOR, A., u. R. SCHOENFELD: Darstellung und Eigenschaften wäßriger Carotinlösungen. Biochem. Ztschr. **233**, 243 (1931). — (*60*) FORBÁT E.: Untersuchungen über Bixin, den Farbstoff von Bixa orellana L. Dissert., Zürich (1930).

(*61*) GALESESCO, P., u. S. BRATIANO: Fettfärbung durch den alkoholischen Extrakt von Daucus carota. Comptes rendus de la Soc. de biol. **99**, 1460 (1928). — (*62*) GILL, A. H.: Das Vorkommen von Carotin in Ölen und Vegetabilien. Journ. Ind. and Engin. Chem. **10**, 612 (1918). — (*63*) GLANZMANN, E.: Carotin und Vitamin A. Jahrb. Kinderheilk. **83**, 129 (1931). — (*64*) GODNEW, T. N., u. S. K. KORSCHENEWSKY: Über die gelben Begleitstoffe des Protochlorophylls. Planta **10**, 811 (1930). — (*65*) GOERRIG, E.: Vergleichende Untersuchungen über den Carotin- und Xanthophyllgehalt grüner und herbstlich gelber Blätter. Beih. z. Bot. Zentralblatt **35**, 342 (1917). — (*66*) GUILLIERMOND, A.: Untersuchung über den Ursprung der Chromoplasten und die Bildungsweise der Pigmente aus der Gruppe der Xanthophylle und Carotine. Compt. rend. **164**, 232 (1917). — (*67*) GULLAND, J. M.: Die chemische Konstitution der Carotinoide und die Beziehung des Carotins zum Vitamin A. Ein Überblick. Journ. Soc. Chem. Ind. **49**, 839 (1930).

(*68*) HARRIES, C., u. F. EWERS: Beiträge zur Bestimmung der Molekulargröße des Kautschukkohlenwasserstoffes auf chemischem Wege. Wiss. Veröffentl. Siemens-Konz. **1**, 87 (1921). — (*69*) HARTWICH, C.: Über den Orlean. Arch. der Pharm. **208**, 415 (1886). — (*70*) HASSELT, J. F. B. van: Einige Bemerkungen über die Konstitution des Bixins. Chem. Weekblad **6**, 480 (1909). — (*71*) Studien über die Konstitution des Bixins. Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**, 1 (1911). — (*72*) Ebenda **33**, 192 (1914). — (*73*) Die Reduktion von Bixin. Chem. Weekblad **13**, 429 (1916). — (*74*) HEIDUSCHKA, A., u. A. PANZER: Zur Kenntnis des Bixins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 546 (1917). — (*75*) Zur Kenntnis des Bixins. Ebenda **50**, 1525 (1917). — (*76*) HEIDUSCHKA, A., u. H. RIFFART: Über Bixin. Arch. der Pharm. **249**, 43 (1911). — (*77*) HEILBRON, I. M., R. A. MORTON, B. AHMAD u. J. C. DRUMMOND: Charakterisierung von Vitamin A. Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, Trans. 183 (1931). — (*78*) HENGSTENBERG, J., u. R. KUHN: Die Krystallstruktur der Diphenylpolyene. Ztschr. f. Krystallogr. **75**, 301 (1930). — (*79*) Notiz über eine röntgenographische Molekulargewichtsbestimmung des Methylbixins. Ebenda **76**, 174 (1930). — (*80*) HERZIG, J., u. F. FALTIS: Zur Kenntnis des Bixins. Monatshefte f. Chemie **35**, 997 (1914) (Experimenteller Teil von E. MIZZAN). — (*81*) Zur Kenntnis des Bixins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 927 (1917). — (*82*) Zur Kenntnis des Bixins. Liebigs Ann. **431**, 40 (1923). — (*83*) HILL, E. G., u. A. P. SIKKAR: Ein neuer Farbstoff aus Nyctanthes arbor tristis. Journ. Chem. Soc. **91**, 1501 (1907). — (*84*) HUME, E. M., u. H. H. SMITH: Der Wert der Nahrungsmittel als Vitamin-A-Quelle. Lancet **219**, 1362 (1930).

(*85*) ISSEKUTZ, B. v., u. L. ZECHMEISTER: Notiz über die physiologische Indifferenz des Capsanthins. Biochem. Ztschr. **185**, 1 (1927).

(*86*) JAVILLIER: Carotin und das Wachstum der Tiere. Bull. Soc. Chim. [4] **47**, 489 (1930). — (*87*) JAVILLIER, M., u. L. EMERIQUE: Über die Vitaminwirkung des Carotins. Compt. rend. **190**, 655 (1930). — (*88*) Neue Feststellungen über die Vitaminwirksamkeit des Carotins. Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 1355 (1930). — (*89*) Über eine Reinigungsmethode für Carotin und über die Vitaminwirksamkeit eines gereinigten Carotins. Compt. rend. **191**, 226 (1930). — (*90*) JÖRGENSEN, H.: Über die Verwendung von Chromatlösungen bei colorimetrischen Messungen. Biochem. Ztschr. **186**, 485 (1927). — (*90a*) JÖRGENSEN, J., u. W. STILES: Kohlenstoffassimilation . . . New Phytologist **1917**, Nr 10.

(*91*) KARRER, P.: Über die Kaliumpermanganatoxydation von Carotinoiden. Helv. chim. Acta **12**, 558 (1929). — (*92*) Über Carotinoidfarbstoffe. (Zusammenfassender Vortrag.) Ztschr. f. angew. Ch. **42**, 918 (1929). — (*93*) KARRER, P., u. W. E. BACHMANN: Zur Kenntnis des Lycopins. Helv. chim. Acta **12**, 285 (1929). — (*94*) KARRER, P., B. v. EULER u. H. v. EULER: Zur Kenntnis der zur A-Vitamin-Prüfung vorgeschlagenen Antimontrichloridreaktion. Ark. för Kemi, Min. och Geol. B **10**, Nr 2 (1929). — (*95*) KARRER, P., B. v. EULER, H. v. EULER, H. HELLSTRÖM u. M. RYDBOM: Beobachtungen und Messungen über A-Vitamine. Ebenda B **10**, Nr 12 (1930). — (*96*) KARRER, P., H. v. EULER, H. HELLSTRÖM u. M. RYDBOM: Isomere Carotine und Derivate derselben. Svensk Kem. Tidskr. **43**, 105 (1931). — (*97*) KARRER, P., H. v. EULER u. M. RYDBOM: Neue Versuche über die physiologische Wirkung des Xanthophylls. Helv. chim. Acta **13**, 1059 (1930). — (*98*) KARRER, P., u. TH. GOLDE: Überführung von Crocetin in Crocetan. Ebenda **13**, 707 (1930). — (*99*) KARRER, P., u. A. HELFENSTEIN: Über Carotin I. Ebenda **12**, 1142 (1929). — (*100*) Über die Natur der Carotinoide im Schaf- und Kuhkot. Ebenda **13**, 86 (1930). — (*101*) Über die Safranfarbstoffe VI. Ebenda **13**, 392 (1930). — (*102*) Synthese des Squalens. Ebenda **14**, 78 (1931). —

(*103*) KARRER, P., A. HELFENSTEIN, B. PIEPER u. A. WETTSTEIN: Die symmetrische Lycopinformel. Perhydro-lycopin. Ebenda **14**, 435 (1931). — (*104*) KARRER, P., A. HELFENSTEIN u. H. WEHRLI: Weiterer Beitrag zur Konstitution der Carotinoide. Ebenda **13**, 87 (1930). — (*105*) KARRER, P., A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI, B. PIEPER u. R. MORF: Beiträge zur Kenntnis des Carotins, der Xanthophylle, des Fucoxanthins und Capsanthins. Ebenda **14**, 614 (1931). — (*106*) KARRER, P., A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI u. A. WETTSTEIN: Über die Konstitution des Lycopins und Carotins. Ebenda **13**, 1084 (1930). — (*107*) KARRER, P., A. HELFENSTEIN u. R. WIDMER: Zur Kenntnis des Crocetins und Lycopins. Ebenda **11**, 1201 (1928). — (*108*) KARRER, P., A. HELFENSTEIN, R. WIDMER u. TH. B. van ITALLIE: Über Bixin. Ebenda **12**, 741 (1929). — (*109*) KARRER, P., u. S. ISHIKAWA: Ester des Xanthophylls. Ebenda **13**, 709 (1930). — (*110*) Über weitere Ester des Xanthophylls. Ebenda **13**, 1099 (1930). — (*111*) KARRER, P., u. B. JIRGENSONS: Über die Methylierung des Xanthophylls Ebenda **13**, 1102 (1930). — (*112*) KARRER, P., E. KLUSSMANN u. H. v. EULER: Über das A-Vitamin in der Leber von Hippoglossus hippoglossus L. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. B **10**, Nr 16 (1931). — (*113*) KARRER, P., u. K. MIKI: Der Zucker des α-Crocins. Helv. chim. Acta **12**, 985 (1929). — (*114*) KARRER, P., u. R. MORF: Dihydrolycopin. Ebenda **14**, 845 (1931). — (*115*) Zur Konstitution der zweiten Carotinform (α-Carotin). Ebenda **14**, 833 (1931). — (*116*) Zur Konstitution des β-Carotins und β-Dihydrocarotins. Ebenda **14**, 1033 (1931). — (*117*) Beitrag zur Kenntnis des Violaxanthins. Ebenda **14**, 1044 (1931). — (*118*) KARRER, P., R. MORF u. K. SCHÖPP: Zur Kenntnis des Vitamins A aus Fischtranen. Ebenda **14**, 1036 (1931). — (*119*) Zur Kenntnis des Vitamins A aus Fischtranen II. Ebenda **14**, 1431 (1931). — (*120*) KARRER, P., u. B. PIEPER: Notiz über die Zusammensetzung des Physaliens. Ebenda **14**, 838 (1931). — (*121*) KARRER, P., u. H. SALOMON: Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe I. Ebenda **10**, 397 (1927). — (*122*) Über die Safranfarbstoffe II. Ebenda **11**, 513 (1928). — (*123*) Zur Kenntnis der Safranfarbstoffe III. Ebenda **11**, 711 (1928). — (*124*) Xanthophyll aus Löwenzahnblüten. Ebenda **13**, 1063 (1930). — (*125*) KARRER, P., H. SALOMON u. H. WEHRLI: Über einen Carotinoidfarbstoff aus Mais: Zeaxanthin. Ebenda **12**, 790 (1929). — (*126*) KARRER, P., M. STOLL u. PH. STEVENS: Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit zahlreichen Methylseitenketten. Ebenda **14**, 1194 (1931). — (*127*) KARRER, P., u. H. WEHRLI: Über den Farbstoff der Sanddornbeere (Hippophaës rhamnoides). Ebenda **13**, 1104 (1930). — (*128*) KARRER, P., H. WEHRLI u. A. HELFENSTEIN: Über Zeaxanthin und Xanthophyll. Ebenda **13**, 268 (1930). — (*129*) KARRER, P., u. R. WIDMER: Über Lycopin. Ebenda **11**, 751 (1928). — (*130*) KAWAKAMI, K., u. R. KIMM: *Über die physiologische Bedeutung von Carotin und* verwandten Substanzen. Scient. pap. inst. phys. chem. res. **13**, 231 (1930). — (*131*) KOHL, F. G.: Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze. Leipzig 1902. 206 Seiten. — (*132*) KOBAYASHI, K., K. YAMAMOTO u. J. ABÉ: Die Farbreaktionen des japanischen sauren Tones mit Carotin. Journ. Soc. Chem. Ind. Jap. (Suppl.) **32**, 182 B (1929). — (*133*) KUHN, R., u. H. BROCKMANN: Prüfung von α- und β-Carotin an der Ratte. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1859 (1931). — (*134*) α-Carotin aus Palmöl. Ztschr. f. physiol. Ch. **200**, 255 (1931). — (*135*) Bestimmung von Carotinoiden. Ebenda **206**, 41 (1932). — (*136*) KUHN, R., u. L. EHMANN: Über das Bixin und seinen Abbau zum Bixan. Helv. chim. Acta **12**, 904 (1929). — (*137*) KUHN, R., u. M. HOFFER: Synthese ungesättigter farbiger Fettsäuren. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2164 (1930). — (*138*) KUHN, R., u. E. LEDERER: Fraktionierung und Isomerisierung des Carotins. Naturwissenschaften **19**, 306 (1931). — (*139*) Zerlegung des Carotins in seine Komponenten. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1349 (1931). — (*140*) Taraxanthin, ein neues Xanthophyll mit vier Sauerstoffatomen. Ztschr. f. physiol. Ch. **200**, 108 (1931). — (*141*) Über α- und β-Carotin. Ebenda **200**, 246 (1931). — (*142*) KUHN, R., u. F. L'ORSA: Zur Konstitution des Safranfarbstoffes. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1732 (1931). — (*143*) Analyse organischer Verbindungen durch Oxydation mit Chromsäure. Ztschr. f. angew. Ch. **44**, 847 (1931). — (*144*) KUHN, R., u. K. MEYER: Über katalytische Oxydationen mit Hämin. Ztschr. f. physiol. Ch. **185**, 193 (1929). — (*145*) KUHN, R., u. A. SMAKULA: Spektrophotometrische Analyse des Eidotterfarbstoffes. Ebenda **197**, 161 (1931). — (*146*) KUHN, R., u. TH. WAGNER-JAUREGG: Molekelverbindungen und Farbreaktionen der Polyene II. Helv. chim. Acta **13**, 9 (1930). — (*147*) Addition von Maleinsäure-anhydrid an Polyene. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2662 (1930). — (*148*) KUHN, R., u. W. WIEGAND: Der Farbstoff der Judenkirschen (Physalis Alkekengi und Physalis Franchetti). Helv. chim. Acta **12**, 499 (1929). — (*149*) KUHN, R., u. A. WINTERSTEIN: Über konjugierte Doppelbindungen I—IV. Ebenda **11**, 87, 116, 123, 144 (1928). — (*150*) Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins. Ebenda **11**, 427 (1928). — (*151*) Über konjugierte Doppelbindungen VIII. Ebenda **12**, 493 (1929). — (*152*) Zur Kenntnis der Äthylengruppe als Chromophor. Ebenda **12**, 899 (1929). — (*153*) Über die Verbreitung des Luteins im Pflanzenreich. Naturwissenschaften **18**, 754 (1930). — (*154*) Viola-xanthin, das Xanthophyll des gelben Stiefmütterchens (Viola tricolor). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 326 (1931). — (*155*) KUHN, R., A. WINTERSTEIN u. L. KARLO-

VITZ: Bestimmung der Seitenketten in Bixin und Crocetin. Helv. chim. Acta 12, 64 (1929). — (156) KUHN, R., A. WINTERSTEIN u. W. KAUFMANN: Über ein krystallisiertes Farbwachs. Naturwissenschaften 18, 418 (1930). — (157) Zur Kenntnis des Physalisfarbstoffes. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 1489 (1930). — (158) KUHN, R., A. WINTERSTEIN u. E. LEDERER: Zur Kenntnis der Xanthophylle. Ztschr. f. physiol. Ch. 197, 141 (1931). — (159) KUHN, R., A. WINTERSTEIN u. H. ROTH: Über den Polyenfarbstoff der Azafranillowurzeln. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 333 (1931). — (160) KUHN, R., A. WINTERSTEIN u. W. WIEGAND: Der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten. Über das Vorkommen von Polyenfarbstoffen im Pflanzenreiche. Helv. chim. Acta 11, 716 (1928). — (161) KYLIN, H.: Über die gelben Chromatophorenfarbstoffe der höheren Pflanzen. Ztschr. f. physiol. Ch. 157, 148 (1926). — (162) Über die carotinoiden Farbstoffe höherer Pflanzen. Ebenda 163, 229 (1927).

(163) LACHAT, L. L.: Carotin und Vitamin A. Journ. chem. educ. 8, 875 (1931). — (164) LIEBERMANN, C.: Über den Wurzelfarbstoff des Azafrans. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 850 (1911). — (165) LIEBERMANN, C., u. W. SCHILLER: Über Azafrin II. Ebenda 46, 1973 (1913). — (166) LIEBERMANN, C., u. G. MÜHLE: Über Azafrin III. Ebenda 48, 1653 (1915). — (167) LIPMAA, TH.: Das Rhodoxanthin, seine Eigenschaften, Bildungsbedingungen und seine Funktion in der Pflanze. Schr. Naturwiss. Ges. Dorpat 24, 83 (1925). — (168) Über die Hämatocarotinoide und Xanthocarotinoide. Compt. rend. 182, 1350 (1926). — [illegible] Rhodoxanthingehalt der Chloroplasten. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 44, 643 (1926). — (170) Über die p[illegible] xanthins. Compt. rend. 182, 867, 1040 (1926). — (171) LOESECKE, H. V.: Quantitative Veränderungen in Chloroplastenpigmenten der Bananenschale während der Reife. Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 2439 (1929). — (172) LUBIMENKO, V. N.: Über die Veränderungen der Plastidpigmente im lebendigen Pflanzengewebe. Mém. Acad. Sci. Pétrograd, Sér. 8, 33, Nr 12 (1916); 275 Seiten (russisch). — (173) LUBIMENKO, V. N., u. V. A. BRILLIANT: Färbung der Pflanzen. Leningrad 1924; 280 Seiten (russisch).

(174) MARCHLEWSKI, L., u. L. MATEJKO: Studien über das Bixin. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1905, 745. — (175) MATLACK, M. B.: Einige vorläufige Beobachtungen über den Farbstoff von Citrussäften. Amer. Journ. Pharm. 100, 243 (1928). — (176) MEYER, F.: Carotinoide. V. MEYER u. P. JACOBSONS Lehrbuch der organischen Chemie 2, V, 1, S. 164 bis 181. Berlin und Leipzig 1929. — (177) MOLISCH, H.: Mikrochemie der Pflanze. Jena 1923; 438 Seiten. — (178) Eine neue mikrochemische Reaktion auf Chlorophyll. Die Krystallisation und der Nachweis des Xanthophylls (Carotins) in Blättern. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 14, 16, 27 (1896). — (179) Krystallisiertes Carotin in der Nebenkrone von Narcissus poeticus. Ebenda 36, 281 (1918). — (180) MONTANARI, C.: Der rote Farbstoff der Tomate. Staz. sperim. agrar. ital. 37, 909 (1904). — (181) MONTEVERDE, N. A., u. V. N. LUBIMENKO: Über die gelben Pigmente, die das Chlorophyll in den Chloroleuciten begleiten. Bull. Acad. Sci. Pétersbourg, VI. Sér. 6, 609 (1912). — (182) Über Rhodoxanthin und Lycopin. Ebenda VII. Sér. 7, 1105 (1913). — (183) MOORE, TH.: Die Beziehung von Carotin zu Vitamin A. Lancet 217, 380 (1929). — (184) Vitamin A und Carotin. Biochem. Journ. 23, 803, 1267 (1929); 24, 692 (1930); 25, 275 (1931). — (185) MORGAN, A. F., u. L. L. W. SMITH: Entwicklung des Vitamins A während der Reifung der Tomaten. Proc. Soc. exper. Biol. 26, 44 (1928). — (186) MUNESADA, T.: Über den Farbstoff der Frucht von Gardenia florida L. Journ. Pharm. Soc. Jap. 1922, Nr 486.

(187) NÄGELI, C., u. P. LENDORFF: Ein modifizierter Curtiusscher Abbau IV. Der Abbau des Perhydronorbixins. Helv. chim. Acta 12, 894 (1929). — (188) NILSSON, R., u. P. KARRER: Zur Konstitution der Xanthophylle. Ebenda 14, 843 (1931). — (189) NOACK, K.: Photochemische Wirkung des Chlorophylls und ihre Bedeutung für die Kohlensäureassimilation. Ztschr. f. Botanik 17, 481 (1925). — (190) Der Zustand des Chlorophylls in der lebenden Pflanze. Biochem. Ztschr. 183, 135 (1927). — (191) NOACK, K., u. W. KIESSLING: Zur Entstehung des Chlorophylls und seiner Beziehung zum Blutfarbstoff. Ztschr. f. physiol. Ch. 182, 13 (1929).

(192) OKU, M.: Über die natürlichen Farbstoffe der Rohseidenfaser aus inländischen Kokon. I. Xanthophyll aus dem gelben Kokon. Bull. Agricult. Chem. Soc. Jap. 5, 81 (1929). — (193) OLCOTT, H. S., u. D. C. MC CANN: Die Überführung von Carotin in Vitamin A in vitro. Science 74, 414 (1931). — (194) OLCOVICH, H. S., u. H. A. MATTILL: Carotin aus Hefe und seine Beziehung zu Vitamin A. Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 28, 240 (1930). — (195) ORLOV, N. I.: Die Farbenreaktionen der Vitamin A enthaltenden Stoffe. Ztschr. f. Unters. Lebensmittel 60, 254 (1930).

(196) PALMER, L. S.: Carotinoide und verwandte Pigmente (Carotinoids and related pigments; Amer. chemic. soc. Monograph series). New York 1922; 316 Seiten. — (197) Xanthophyll, der wichtigste natürliche gelbe Farbstoff des Eigelbes, Körperfettes und Blutserums der Henne. Die physiologischen Beziehungen des Farbstoffes zum Xanthophyll der Pflanzen. Journ. Biol. Chem. 23, 261 (1915). — (198) PALMER, L. S., u. C. ECKLES: Chemische und physiologische Beziehungen der Milchfettpigmente zum Carotin und Xan-

thophyll der grünen Pflanzen. Ebenda **17**, 191, 211, 223, 237, 245 (1914). — (*199*) PALMER, L. S., u. H. L. KEMPSTER: Beziehungen der Pflanzencarotinoide zum Wachstum, Fruchtbarkeit und Vermehrung des Geflügels. Ebenda **39**, 299, 313, 331 (1919); **46**, 559 (1921). — (*200*) PALMER, L. S., u. W. E. THRUN: Über den Nachweis von natürlichen und künstlichen Pigmenten im Oleomargarin und in der Butter. Journ. Ind. and Engin. Chem. **8**, 614 (1916). — (*201*) PERKIN, A. G.: Die Blütenfarbstoffe des Cedrela toona. Journ. Chem. Soc. **101**, 1538 (1912). — (*202*) PERKIN, A. G., u. A. E. EVEREST: Die natürlichen organischen Farbstoffe (The natural organic colouring matters). London 1918; 655 Seiten. — (*203*) PRÁT, S.: Die Farbstoffe der Potamogetonblätter. Biochem. Ztschr. **152**, 495 (1925). — (*204*) PUMMERER, R., u. L. REBMANN: Über Carotin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1099 (1928). — (*205*) PUMMERER, R., L. REBMANN u. W. REINDEL: Über die Bestimmung des Sättigungszustandes von Polyenen mittels Chlorjods und Benzopersäure. Ebenda **62**, 1411 (1929). — (*206*) Über den Ozonabbau des Carotins. Ebenda **64**, 492 (1931).

(*207*) READER, V.: Eine Mitteilung über die in gewissen Bakterien vorhandenen Lipochrome. Biochem. Journ. **19**, 1039 (1925). — (*208*) RINKES, I. J.: Beiträge zur Kenntnis des Bixins. Chem. Weekblad **12**, 996 (1915). — (*209*) Über die Strukturformel des Bixins. Rec. trav. chim. Pays-Bas **47**, 934 (1928). — (*210*) Beiträge zur Kenntnis des Bixins V. Ebenda **48**, 603 (1929). — (*211*) Beiträge zur Kenntnis des Bixins VI. Ebenda **48**, 1093 (1929). — (*212*) RINKES, I. J., u. J. F. B. VAN HASSELT: Beiträge zur Kenntnis des Bixins II. Chem. Weekblad **13**, 436 (1916). — (*213*) Beiträge zur Kenntnis des Bixins III. Ebenda **13**, 1224 (1916). — (*214*) Beiträge zur Kenntnis des Bixins IV. Ebenda **14**, 888 (1917). — (*215*) ROSENHEIM, O., u. W. W. STARLING: Die Reinigung und optische Aktivität des Carotins. Journ. Chem. and Ind. **50**, 443 (1931). — (*216*) RUPE, H., u. H. ALTENBURG: Biochem. Handlexikon **6**. 1911. — (*217*) RUPE, H., E. LENZINGER u. M. JETZER: Nachweis und Darstellung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe (mit Ausnahme der Blatt- und Blütenfarbstoffe). Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. I, Teil 10, 635. 1923. — (*218*) RYDBOM, M.: Versuche über die Wachstumwirkung von Carotinoiden. Biochem. Ztschr. **227**, 482 (1930).

(*219*) SCHERTZ, F. M.: Die quantitative Bestimmung von Carotin mittels Spektrophotometers und des Colorimeters. Journ. Agricult. Research **26**, 383 (1923). — (*220*) Die quantitative Bestimmung von Xanthophyll mittels des Spektrophotometers und Colorimeters. Ebenda **30**, 253 (1925). — (*221*) Einige physikalische und chemische Eigenschaften des Carotins und die Herstellung des reinen Pigments. Ebenda **30**, 469 (1925). — (*222*) Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Xanthophylls und die Darstellung des reinen Pigments. Ebenda **30**, 575 (1925). — (*223*) SCHLENK, W., u. E. BERGMANN: Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen. Liebigs Ann. **463**, 1 (1928). — (*224*) SJÖBERG, K.: Beitrag zur Kenntnis der Bildung des Chlorophylls und der gelben Pflanzenpigmente. Biochem. Ztschr. **240**, 156 (1931). — (*225*) SCHUETTE, H. A., u. PH. A. BOTT: Carotin; ein Farbstoff des Honigs. Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1998 (1928). — (*226*) SMITH, J. H. C.: Die gelben Pigmente der grünen Blätter; ihre chemische Konstitution und mögliche Rolle bei der Photosynthese. Contrib. to marine biology **1930**, 145. — (*227*) Carotin III. Hydrogenisation und optische Eigenschaften des Carotins und seiner hydrierten Derivate. Journ. Biol. Chem. **90**, 597 (1931). — (*228*) SMITH, J. H. C., u. H. A. SPOEHR: Carotin I. Das Sauerstoffäquivalent, bestimmt mittels Kaliumpermanganat in pyridinischer Lösung. Ebenda **86**, 87 (1930). — (*229*) Carotin II. Die flüchtigen Fettsäuren, die bei der Oxydation von Carotin und Xanthophyll entstehen. Ebenda **86**, 755 (1930). — (*230*) SPRAGUE, H. B.: Eine bequeme Methode, Chloroplastenfarbstoffe quantitativ zu bestimmen. Science **67**, 167 (1928). — (*231*) STOLK, D. VAN, J. GUILBERT u. H. PÉNAU: Carotin und Vitamin A. C. r. d. l'Acad. des sciences **193**, 209 (1931). — (*232*) STOLK, D. VAN, J. GUILBERT, H. PÉNAU u. H. SIMONNET: Reines Carotin und Vitamin A. Ebenda **192**, 1499 (1931); Journ. Pharm. et Chim. **14**, 193 (1931). Bull. Soc. Chim. Biol. **13**, 616 (1931). — (*233*) SUGINOME, H., u. K. UENO: Über die Carotinoide von Cucurbita I. Die Pigmente der Frucht von C. maxima DUCH. Bull. Soc. Chem. Jap. **6**, 221 (1931). (*234*) SUZUKI, K., u. T. NISHIKAWA: Isolierung von Xanthophyll aus frischen grünen Blättern. Bull. Agricult. Chem. Soc. Jap. **6**, 47 (1930).

(*235*) TAMMES, T.: Über die Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche. Flora **87**, 205 (1900). — (*236*) TSCHIRCH, A.: Vergleichend-spektralanalytische Untersuchungen der natürlichen und künstlichen gelben Farbstoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **22**, 414 (1904). — (*237*) Handbuch der Pharmakognosie. — (*238*) Die Prüfung des Crocus. Schweiz. Apoth.-Ztg. **60**, 373 (1922). — (*239*) TSWETT, M.: Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Absorptionen. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**, 316 (1906). — (*240*) Absorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls. Ebenda **24**, 384 (1906). — (*241*) Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. Warschau 1910; 380 Seiten (russisch). — (*242*) Über den makro- und mikrochemischen Nachweis des Carotins. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **29**, 630 (1911). — (*243*) Über einen neuen Pflanzenfarbstoff, Thujorhodin. Compt. rend. **152**, 788 (1911). —

(244) TUNMANN, O.: Über den Nachweis des Crocetins. Apoth.-Ztg. **31**, 237 (1916). — (245) TUNMANN, O., u. L. ROSENTHALER: Pflanzenmikrochemie. Berlin 1931; 1047 Seiten.

(246) VERMAST, P. G. F.: Die Carotinoide von Citrus aurantium. Naturwissenschaften **19**, 442 (1931). — (247) Over carotine en zijn quantitatieve bepaling in plantaardige voedingsmiddelen ter beoordeeling hunner waarde als vitamine-a bron. Assea 1931; 227 Seiten. — (248) VERNE, J.: Über die Oxydation des Carotins der Crustaceen und über die Anwesenheit eines Körpers unter den Oxydationsprodukten, der Cholesterinreaktionen gibt. Comptes rendus de la Soc. de biol. **83**, 988 (1920).

(249) WARBURG, O., u. E. NEGELEIN: Über den Einfluß der Wellenlänge auf den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation. Ztschr. f. physik. Ch. **106**, 191 (1923). — (250) Über den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation. Naturwissenschaften **10**, 647 (1923). — (251) WEIGERT, F.: Über Absorptionsspektren und über eine einfache Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1496 (1916). — (252) WESTER, D. H.: Über die chemischen Bestandteile einiger Loranthaceen. Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 707 (1921). — (253) WILLIMOTT, S. G.: Die Adsorption von Carotin an verschiedenen Kohlearten und an anorganischen Salzen. Journ. Biol. Chem. **73**, 587 (1927). — (254) WILLIMOTT, S. G., u. TH. MOORE: Die Fütterung von Xanthophyll bei Ratten, die eine vitamin-A-arme Nahrung erhalten. Biochem. Journ. **21**, 86 (1927). — (255) WILLSTÄTTER, R.: Die Blattfarbstoffe. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. I, Teil 11, 1. Berlin und Wien 1924. — (256) Untersuchungen über Enzyme. Berlin 1928. — (257) WILLSTÄTTER, R., u. H. H. ESCHER: Über den Farbstoff der Tomate. Ztschr. f. physiol. Chem. **64**, 47 (1910). — (258) Über das Lutein des Hühnereidotters. Ebenda **76**, 214 (1912). — (259) WILLSTÄTTER, R., E. W. MAYER u. E. HÜNI: Über Phytol. Liebigs Ann. **378**, 73 (1910). — (260) WILLSTÄTTER, R., u. W. MIEG: Über die gelben Begleiter des Chlorophylls. Ebenda **355**, 1 (1907). — (261) WILLSTÄTTER, R., u. H. J. PAGE: Über die Pigmente der Braunalgen. Ebenda **404**, 237 (1914). — (262) WILLSTÄTTER, R., u. A. STOLL: Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin 1913; 424 Seiten. — (263) Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918; 448 Seiten. — (264) WINTERSTEIN, E., u. J. TELECZKY: Über Bestandteile des Safrans. I. Über das Pikrocrocin. Helv. chim. Acta **5**, 376 (1922). — (265) WISSELINGH, C. VAN: Über die Nachweisung und das Vorkommen von Carotinoiden in der Pflanze. Flora **7**, 371 (1915). — (266) WOLFF, L. K., J. OVERHOFF u. M. VAN ECKELEN: Über Carotin und Vitamin A. Dtsch. med. Wchschr. **56**, 1428 (1930).

(267) ZECHMEISTER, L., u. L. v. CHOLNOKY: Untersuchungen über den Paprikafarbstoff I. Liebigs Ann. **454**, 54 (1927). — (268) Untersuchungen über den Paprikafarbstoff II. Ebenda **455**, 70 (1927). — (269) Untersuchungen über den Paprikafarbstoff III (Katalytische Hydrierung). Ebenda **465**, 288 (1928). — (270) Untersuchungen über den Paprikafarbstoff IV. Einige Umwandlungen des Capsanthins. Ebenda **478**, 95 (1930). — (271) Untersuchungen über den Paprikafarbstoff V. Natürliche und synthetische Ester des Capsanthins. Ebenda **487**, 197 (1931). — (272) Untersuchungen über den Paprikafarbstoff VI. Das Pigment des japanischen Paprikas. Ebenda **489**, 1 (1931). — (273) Beitrag zum Konstitutionsproblem des Carotins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1534 (1928). — (274) Über das Pigment der reifen Beeren des Tamus communis. Ebenda **63**, 422 (1930). — (275) Lycopin aus Solanum dulcamara. Ebenda **63**, 787 (1930). — (276) Über den Zustand der sauerstoffhaltigen Carotinoide in der Pflanze. Ztschr. f. physiol. Ch. **189**, 159 (1930). — (277) Über den Farbstoff der Bocksdornbeere und über das Vorkommen von chemisch gebundenen Carotinoiden in der Natur. Liebigs Ann. **481**, 42 (1930). — (278) Über den Farbstoff der Ringelblume (Calendula officinalis). Ztschr. f. physiol. Ch. **208**, 26 (1932). — (279) ZECHMEISTER, L., L. v. CHOLNOKY u. V. VRABÉLY: Über die katalytische Hydrierung von Carotin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 566 (1928). — (280) ZECHMEISTER, L., u. K. SZILÁRD: Über ein Carotinoid aus den Samenhüllen des Spindelbaumes. Ztschr. f. physiol. Ch. **190**, 67 (1930). — (281) ZECHMEISTER, L., u. P. TUZSON: Zur Kenntnis des Xanthophylls I. Katalytische Hydrierung. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2003 (1928). — (282) Zur Kenntnis des Xanthophylls, II. Mitt. Ebenda **62**, 2226 (1929). — (283) Über eine sterinartige Verbindung aus den Kelchblättern der Sonnenblume. Ztschr. f. physiol. Ch. **192**, 22 (1930). — (284) Der Farbstoff der Wassermelone. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2881 (1930). — (285) Über den Farbstoff der Sonnenblume. Ein Beitrag zur Kenntnis der Blütenxanthophylle. Ebenda **63**, 3203 (1930). — (286) Über das Carotinoid des Spindelbaumes, II. Mitt. Ztschr. f. physiol. Ch. **196**, 199 (1931). — (287) Über das Pigment der Orangenschale. Naturwissenschaften **19**, 307 (1931). — (288) ZECHMEISTER, L., u. V. VRABÉLY: Zur Deutung der colorimetrischen Hydrierungskurve von Carotinoiden. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2232 (1929). — (289) ZWICK, K. G.: Über den Farbstoff des Orlean. Arch. der Pharm. **238**, 58 (1900).

(290) *Ungenannter Autor*: Carotinbestimmungen in Mehl mit dem PULFRICH-Photometer. Mühle **67**, 209 (1930).

Nachträge.

Während der Drucklegung sind die folgenden Abhandlungen erschienen bzw. zur Kenntnis des Referenten gelangt.

Erster Nachtrag.

(*291*) Bailly, O., u. R. Netter: Über die Isolierung von Carotin aus Nebennieren. Compt. rend. **193**, 961 (1931).

(*292*) Euler, B. v., u. P. Karrer: Zur Kenntnis der Carr-Price-Reaktion an Carotinoiden. Helv. chim. Acta **15**, 496 (1932). — (*293*) Euler, H. v., P. Karrer, E. Klussmann u. R. Morf: Spektrometrische Messungen an Carotinoiden. Ebenda **15**, 502 (1932).

(*294*) Glanzmann, E.: Carotin und Vitamin-A. Jahrb. Kinderheilk. **83**, 129 (1931).

(*295*) Holmes, H. N., u. H. M. Leicester: Die Isolierung von Carotin. Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 716 (1932).

(*296*) Karrer, P., H. v. Euler u. H. Hellström: Über isomere Carotine. Arkiv för Kemi, Min. och Geol., Abt. 10 **1931**, Nr 15. — (*297*) Karrer, P., H. v. Euler u. K. Schöpp: Über Lovibondwerte der Leberöle verschiedener Tiere und über Zuwachswirkung verschiedener Vitaminpräparate. Helv. chim. Acta **15**, 493 (1932). — (*298*) Karrer, P., R. Morf, E. v. Krauss u. A. Zubrys: Vermischte Beobachtungen über Carotinoide (α-Carotin, Zeaxanthin, Carotinoide aus Kakifrüchten). Ebenda **15**, 490 (1932). — (*299*) Kaufmann, W.: Beitrag zur Kenntnis der Carotinoide. Über das Physalien. Dissert., Zürich (1930). — (*300*) Kawakami, K.: Untersuchungen über Vitamin A. Über das ultraviolette Absorptionsspektrum von Carotinoiden. Scient. Papers Inst. physic. chem. res. **17**, Nr 339 (1931). — (*301*) Die chemischen und physiologischen Eigenschaften von Hydrocarotin. Ebenda **17**, Nr **339** (1931). — (*302*) Das Fehlen von Hydrocarotin im Biosterin und die Eigenschaften von Hydroxanthophyll. Ebenda **17**, Nr **339** (1931). — (*303*) Kuhn, R. Darstellung von isomeren Carotinen und ihre biologischen Wirkungen. Chemistry centenary meeting Brit. Assoc. Cambridge **1931**, 108. — (*304*) Kuhn, R., u. H. Brockmann: Über die ersten Oxydationsprodukte des β-Carotins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 894 (1932). — (*305*) Kuhn, R., u. Ch. Grundmann: Die ersten Oxydationsprodukte des Lycopins. Ebenda **65**, 898 (1932). — (*306*) Kuhn, R., u. E. Lederer: Iso-carotin (Über das Vitamin des Wachstums, III. Mitt.). Ebenda **65**, 637 (1932). — (*307*) Kuhn, R., u. A. Winterstein: Die Dihydroverbindung der isomeren Bixine und die Elektronenkonfiguration der Polyene. Ebenda **65**, 646 (1932).

(*308*) Olcott, H. S., u. D. C. McCann: Carotinase. Die Umwandlung von Carotin in Vitamin A in vitro. Journ. Biol. Chem. **94**, 185 (1931).

(*309*) Smith, L. L. W., u. O. Smith: Licht und Carotingehalt bei gewissen Früchten und Gemüsen. Plant Physiol. **6**, 265 (1931).

(*310*) Tsujimura, M.: Carotin und Dihydroergosterin im grünen Tee. Scient. Papers Inst. physic. res. **18**, 13 (1932).

(*311*) Winterstein, A., u. U. Ehrenberg: Über die Verbreitung und Natur der Carotinoide in Beeren. Ztschr. f. physiol. Ch. **207**, 25 (1932).

(*312*) Zechmeister, L.: Die Forschungen Richard Willstätters auf dem Gebiete der Carotinoide. Naturwissenschaften **20**, 608 (1932).

Zweiter Nachtrag.

(*313*) Euler, H. v.: Wachstumstoffe und biochemische Aktivatoren. Ztschr. angew. Chem. **45**, 220 (1932). — (*314*) Euler, H. v. u. E. Klussmann: Vitamin A und Wachstumswirkung von Vogeleidotter. Ztschr. f. physiol. Ch. **208**, 50 (1932). — (*315*) Studien an Wachstumswirkungen und Carotinoiden. Ark. Kemi. B. **10**, Nr. 20 (1932).

(*316*) Petter, H. F. M.: Over roode en andere bacterien van gezouten vish. Santpoort (**1932**). — (*317*) Über die Bakterien von gesalzenem Fisch. Amsterdam, Akad. d. Wiss. **34**, Nr. 10 (1931).

(*318*) Tokay, L. v.: Über Kapsizismus. Monatsschr. f. Psychiatrie u. Neur. **82**, 346 (1932).

Dritter Nachtrag.

(*319*) Bogert, M. T.: Neue Ergebnisse der Isoprenchemie, Phytol, Carotinoide, Lipochrome und Vitamin A. Chem. Rewiews **10**, 265 (1932).

(*320*) Euler, B. v., u. H. v. Euler: Zur Kenntnis der Leberöle von Fischen und Vögeln. Svensk. Kem. Tidskr. **43**, 174 (1931).

(*321*) Karrer, P., P. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll u. T. Takahashi: Konstitution des Safranfarbstoffs Crocetin, Synthese des Perhydro-bixin-athylesters und

Perhydro-norbixins. Helv. chim. Acta 15, 1218 (1932). — (322) KARRER, P., u. R. MORF: Taraxanthin aus Tussilago farfara (Huflattich). Ebenda 15, 863 (1932). — (323) KARRER, P., u. A. NOTTHAFFT: Zur Kenntnis der Carotinoide der Blüten. Ebenda 15, 1195 (1932). — (324) KARRER, P., u. K. SCHÖPP: Trennung von Vitamin A, Carotin und Xanthophyllen. Ebenda 15, 745 (1932). — (325) KARRER, P., K. SCHÖPP u. R. MORF: Zur Kenntnis der isomeren Carotine und ihre Beziehungen zum Wachstumsvitamin A. Ebenda 15, 1158 (1932). — (326) KLINE, O. L., M. O. SCHULTZE u. E. B. HART: Carotin und Xanthophyll als Vitamin-A-Quellen für das wachsende Huhn. Journ. Biol. Chem. 97, 83 (1932). — (327) KOBAYASHI K., K. YAMAMOTO u. J. ABE: Über Carotin im Palmöl. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl., 34, 434 B (1931); 35, 35 B (1932). — (328) KUHN, R., u. P. J. DRUMM: Umkehrbare Hydrierung und Dehydrierung bei Polyenen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 1458 (1932).

(329) LÖNNBERG, E.: Einige Beobachtungen über die carotinoiden Farbstoffe von Fischen. Ark. Zool. 23, H. 4 (1932). — (330) LÖNNBERG, E., u. H. HELLSTRÖM: Zur Kenntnis der Carotinoide bei marinen Evertebraten. Ebenda 23, H. 4 (1932).

(331) MOORE, TH.: Vitamin A und Carotin. Biochem. Journ. 25, 2131 (1931); 26, 1 (1932).

(332) SCHMID, L., u. E. KOTTER: Der Farbstoff der Königskerzenblüten (Flores verbasci). Monatshefte f. Chemie 59, 341 (1932). — (333) SMITH, J. H. C.: Die Hydrogenisation von Carotin verschiedener Herkunft, von Dihydrocarotin und von Lycopin. Journ. Biol. Chem. 96, 35 (1932).

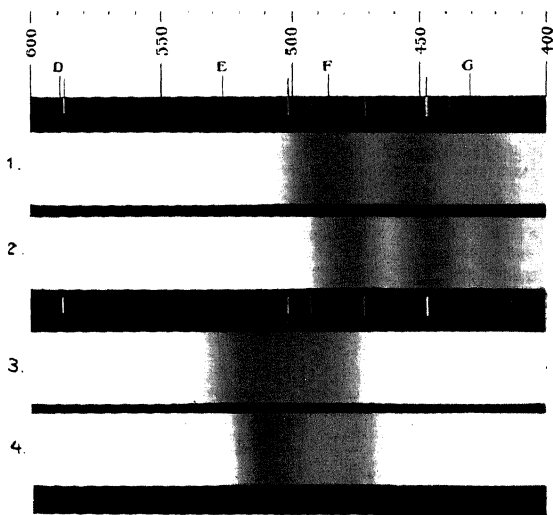
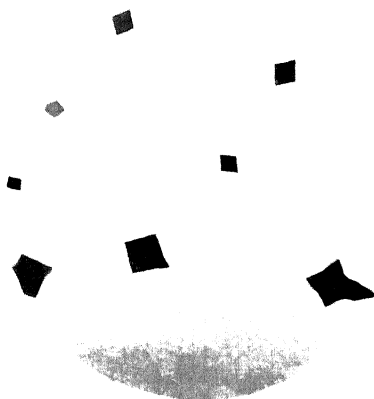
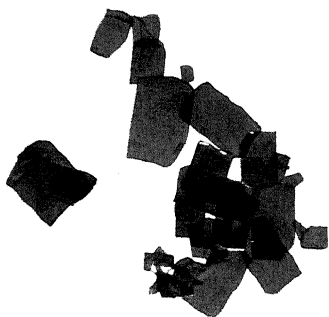
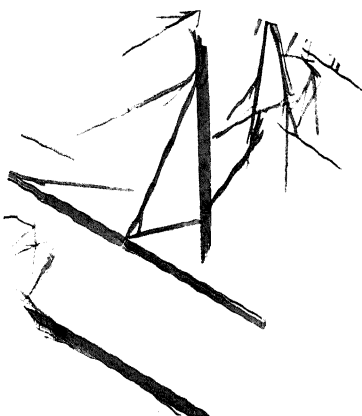
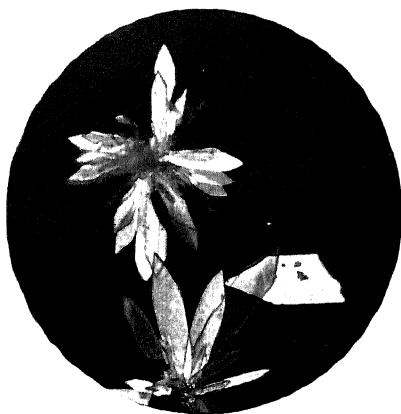
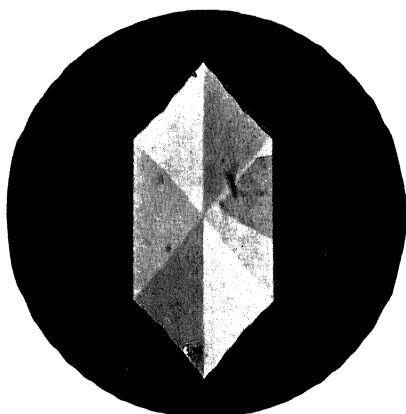
(334) WALDMANN, H., u. E. BRANDENBERGER: Über Methylbixin. Ztschr. f. Krystallogr. 82, 77 (1932). — (335) WHITE, F. D.: Die Bestimmung des Serumcarotins. Journ. Labor. clin. Med. 17, 53 (1932).

1. Carotin in Alkohol. 2. Xanthophyll in Alkohol. 3. Carotin in Schwefelkohlenstoff. 4. Xanthophyll in Schwefelkohlenstoff.

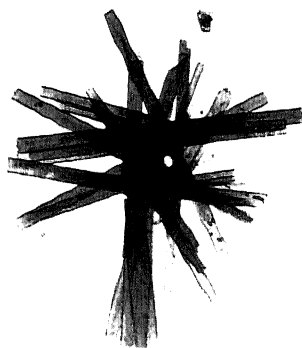
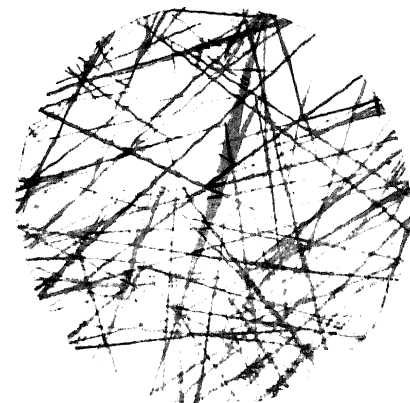
Abb. 53. *Spektren von Carotin und Xanthophyll.*
(Aus: WILLSTÄTTER und STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll.)

a) Carotin aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol.

b) Carotin aus Petroläther.

c) Xanthophyll aus Äthylalkohol.

d) Xanthophyll aus Methylalkohol.

e) Fucoxanthin aus Methylalkohol.

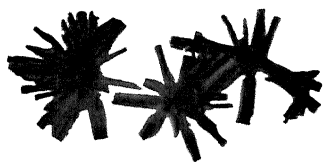
f) Fucoxanthin aus verdünntem Alkohol.

Abb. 54a–f. *Carotin, Xanthophyll und Fucoxanthin.*
(Aus: WILLSTATTER und STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll.)

a) α-Carotin (aus Benzol-Methanol, 225 fach, zwischen gekreuzten Nicols).

b) β-Carotin (aus Benzol-Methanol, 225 fach, zwischen gekreuzten Nicols).

c) Carotin aus Capsicum annuum (aus Petroläther-Alkohol).

d) Lycopin aus Tamus communis (aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther-Alkohol).

e) Lycopin aus der Tomate (aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol).

f) Lycopin aus der Tomate (aus Gasolin).

Abb. 55 a—f. *Carotin und Lycopin.*
(a und b nach KUHN und LEDERER, c und d nach ZECHMEISTER und CHOLNOKY, e und f nach WILLSTÄTTER und ESCHER.)

a) Zeaxanthin aus Mais (langsam).

b) Zeaxanthin aus Mais (rasch auskrystallisiert).

c) Zeaxanthin aus Lycium halimifolium (aus Methylalkohol).

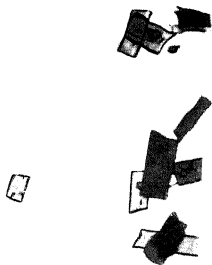
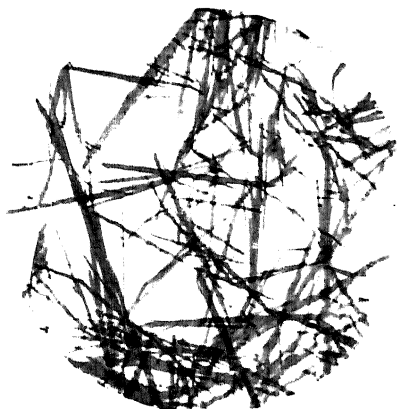
d) Zeaxanthin aus Lycium halimifolium (aus Äthylalkohol).

e) Lutein aus Tagetes (aus Methanol-Äther).

Physalien aus Physalis Alkekengi (aus Petroläther-Alkohol).

Abb. 56a—f. *Xanthophylle $C_{40}H_{56}O_2$ und ihre Ester*

(a und b nach KARRER, SALOMON und WEHRLI, c und d nach ZECHMEISTER und CHOLNOKY, e nach KUHN, f nach KUHN und WIEGAND.)

a) Capsanthin (Rohprodukt, aus Petroläther).

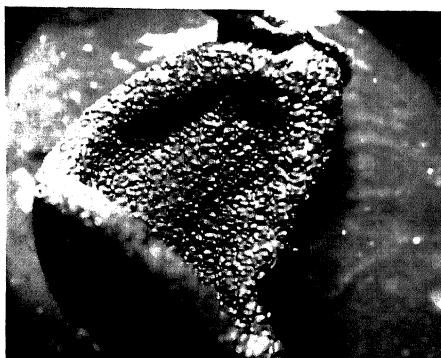
b) Capsanthin (aus Schwefelkohlenstoff, langsam).

c) Capsanthin (aus CS_2-Petroläther, rasch).

d) Capsanthin (aus CS_2-Petroläther, langsam).

e) Capsanthin (aus Methylalkohol).

f) Natürliches Gemisch von Capsanthin-estern (Farbwachs aus Capsicum annuum).

Abb. 57 a—f. *Capsanthin* (aus Capsicum annuum).
(Nach ZECHMEISTER und CHOLNOKY.)

a) Samenkorn von Bixa orellana
(die Warzen enthalten den Farbstoff).

b) Bixin (aus Eisessig; aufgenommen mit Polarisator und Analysator).

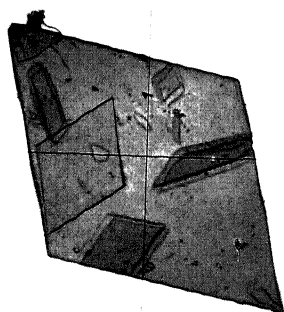
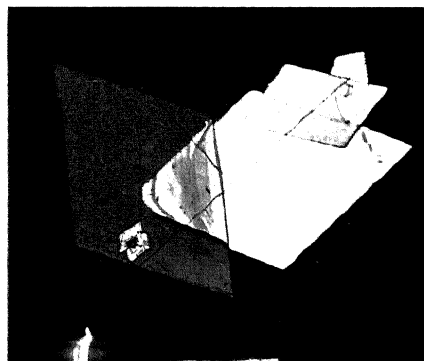
c) Bixin (aus Eisessig; aufgenommen mit Polarisator. Charakteristisch sind die bandförmigen Zwillinge).

d) Methylbixin (aus Essigester; pseudorhombisch. Man beachte die starke Doppelbrechung).

e) Methylbixin (aus Essigester; Aufnahme mit Polarisator und Analysator. Man beachte die Interferenzstreifen).

Abb. 58a—e. *Bixin und Methylbixin.*
(Aufnahmen von KUHN und WALDMANN.)

a) Crocetin (α-Crocetin, aus Safran).

b) Crocetin-dimethylester (γ-Crocetin).

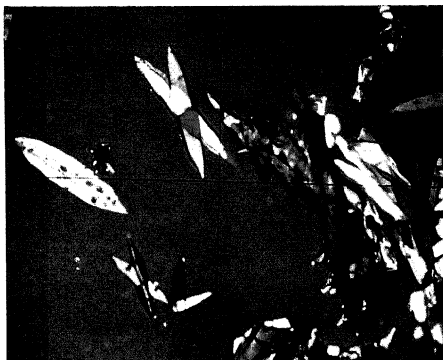
c) Crocetin-dimethylester (γ-Crocetin).

d) Crocetin (α-Crocetin, aus Gardenia grandiflora. Aus Essigsäure-anhydrid; aufgenommen mit Polarisator und Analysator. Typisch sind die wetzsteinförmigen Zwillinge).

Abb. 59 a—d. *Crocetin.*

(a—c nach Karrer und Salomon, d nach Kuhn, Winterstein und Wiegand.)

31. Chlorophyll.

Von A. TREIBS, München.

Mit 2 Abbildungen.

A. Einleitung.

PELLETIER und CAVENTOU prägten für den grünen Blattfarbstoff den Namen *Chlorophyll*. Ihnen und den zahlreichen Forschern, die sich damit beschäftigten, gelang es nicht, den Farbstoff zu isolieren, man stellte seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln fest, doch wurde seine Hinfälligkeit gegen chemische Reagenzien lange Zeit nicht erkannt. Zur Charakteristik dienten besonders die gut ausgeprägten Absorptionsspektren des Chlorophylls und seiner Derivate. Der Physiker STOKES stellte die komplexe Natur der Blattpigmente fest. Von VERDEIL stammt die Hypothese der Verwandtschaft von Blut und Blattfarbstoff, die von HOPPE-SEYLER und MARCHLEWSKI (56) vertieft wurde. Alle älteren Untersuchungen waren mit mangelhaft definierten Ausgangsmaterialien angestellt worden, einheitliche Derivate und reine Abbauprodukte waren wohl nur in wenigen Fällen in den Händen der Forscher. WILLSTÄTTER (80) wandte dann systematisch schonende Methoden an genau charakterisiertem Material an, entwickelte die vorhandenen Isolierungsmethoden und schuf neue.

Die Eigenart der Materie ersieht man am besten aus der Tatsache, daß erst am Ende umfangreicher Untersuchungen die Isolierung des Chlorophylls in Substanz gelang (96) und der Beweis seiner Unversehrtheit möglich war, nachdem eine lange Reihe gut charakterisierter Derivate dargestellt war. Chlorophyll besitzt wachsartigen Charakter und enthält einen höheren Alkohol, das Phytol esterartig gebunden, außerdem Magnesium in komplexer Bindung. Säuren, bereits ganz schwache Pflanzensäuren und Alkalien, Enzyme der Blätter, wirken verändernd ein. Seine Löslichkeitseigenschaften und sein hochmolekularer Charakter haben zur Folge, daß es nur schwer gelingt, Begleitsubstanzen zu entfernen.

Man hat Chlorophyll bei fast allen physiologisch wichtigen Körperklassen einzureihen versucht, den Fetten, Lecithinen, Glucosiden, Eiweißsubstanzen. Als anorganische Bestandteile wurden lange Zeit Phosphor und Eisen nachgewiesen, man fand Schwefel, Kalium, Natrium, während das Magnesium als integrierender Bestandteil vollständig übersehen worden war. Die Hinfälligkeit weisen auch noch sehr viele Derivate des Chlorophylls auf, was ihre Charakteristik ganz erheblich erschwert. Der Beweis von Identität oder Verschiedenheit ist oft nur durch Studium möglichst vieler Derivate und Abbauprodukte zu erbringen.

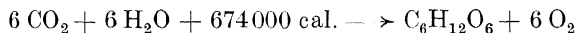
(Seitdem die pflanzenphysiologische Forschung den Beweis erbracht hatte, daß der Angelpunkt des Lebens, die Assimilation des Kohlenstoffs, als Umwandlung der Kohlensäure (aus Luft und Wasser) in Kohlehydrate unter eigenartiger Umschaltung der Lichtenergie in chemische Energie in grünen Pflanzenzellen nur im Chlorophyllkorn vor sich geht, ist ähnlich dem Blutfarbstoff im Tier der grüne Farbstoff Chlorophyll in der *Pflanze* in den Mittelpunkt chemischer und physiologischer Untersuchung gerückt.

Das Chlorophyll findet sich in der Zelle nur in eigenen plasmatischen Gebilden, den Chloroplasten (Chlorophyllkörnern), von den niederen Algen bis zu den Blütenpflanzen, bei diesen in allen belichteten krautigen Organen, besonders in Blatt und Rinde, bei Luftwurzeln auch in diesen. Zum Unterschied von den niederen Pflanzen (s. Kapitel Algenfarbstoff), wo die Natur gewissermaßen in Form der Chlorophyllkörper, Chemismus und Quantität der Farbstoffe das Verschiedenste versuchte, herrscht bei den höheren Pflanzen nur die Form des kugeligen Chloroplasten mit einem konstanten Gemisch von vier Farbstoffen.

nämlich Chlorophyll a und b, Carotin und Xanthophyll. Der Chlorophyllgehalt normaler grüner Blätter beträgt 0,6—1,2 % des Trockengewichtes und 0,3—0,7 % je Quadratmeter Blattfläche. In blaßgrünen Formen kann er bis 3 % betragen. Die Carotinoide machen 0,07—0,2 % vom Trockengewicht oder 0,03—0,07 % je Quadratmeter Fläche. Der Quotient Chlorophyll $\frac{a}{b}$ ist ziemlich konstant 2,9, der Quotient $\frac{\text{Xanthophyll}}{\text{Carotin}}$ 1,5—2. Über die physiologischen Beziehungen der grünen zu den gelben Farbstoffen konnte trotz gründlicher Untersuchungen kein Anhaltspunkt gewonnen werden. Eine Verschiebung der Verhältniszahlen gegeneinander konnte trotz weitgehender Abwandlung der Assimilationsbedingungen nicht gefunden werden.

Da das Chlorophyll nur in echten Lösungen, nicht aber in kolloidalen fluoresciert, diese Fluorescenz aber auch in jedem unversehrten Chloroplasten und auch im ganzen lebenden Blatt unter bestimmten Bedingungen festzustellen ist, lag es nahe, an echte Lösungen des Chlorophylls im Lipoid-Eiweiß-Stroma des Chloroplasten zu denken.

Worin das Chlorophyll gelöst ist (Lipoidtröpfchen) und wie weit neben echt gelöstem in Wechselwirkung auch kolloid disperses Chlorophyll vorliegt, ist noch nicht entschieden. Entsprechend der Summenformel der Assimilation

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O + 674000\text{ cal.} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

wird der Assimilationsquotient mit scheinbaren Ausnahmen bei besonderen physiologischen Typen (z. B. Succulenten) nahezu konstant $\frac{O_2}{CO_2}$ um 1 gefunden.

Außerhalb der intakten Zelle war Kohlensäureassimilation im Modellversuch noch nicht durchführbar (WILLSTÄTTER und STOLL). Es konnte auf verschiedenen Wegen wahrscheinlich gemacht werden, daß die Kohlensäure bis zur Reduktionsstufe des Kohlenstoffs, also zum Formaldehyd, reduziert wird. Die Kohlensäure lagert sich dem Chlorophyll unter Vermittlung des organisch (komplex) gebundenen Mg-Atoms an. Unter der Einwirkung von Wellenlängen des sichtbaren Bereiches (natürliches Maximum in Rot und Violett) soll sich das fluorescierende Chlorophyll zu einem Peroxyd umlagern (photochemischer Primärvorgang), das, freiwillig zerfallend, die Kohlensäure seinerseits zu einem Peroxyd auflädt (Acceptorbildung), das unter Mitwirkung eines fermentativen Katalysators zu Formaldehyd reduziert wird (s. WILLSTÄTTER, BLACKMAN, K. NOACK und WARBURG).

Über die sehr komplexen physiologisch bedingenden Faktoren bei der Assimilation muß in pflanzenphysiologischen Lehrbüchern nachgelesen werden.

Das Chlorophyll hat farblose Vorstufen, über die in jüngster Zeit K. NOACK berichtete. Abgesehen von Algen und anderen Kryptogamen, keimenden Coniferen und gelegentlich beobachteten Samen von Blütenpflanzen (z. B. sind die Keimblätter von Samen mancher Orangenarten schon in der Frucht grün, ähnlich in Samen von Ahornarten) entsteht bei Phanerogamen die grüne Chlorophyllstufe nur unter der Einwirkung von Licht. Im Dunkeln gezogene (etiolierte) Pflanzen enthalten nur die beiden Carotinoide und Chlorophyllvorstufen (Leukophyll). Auch eine gewisse Menge und wohl gewisse Form von Eisen ist zum Ergrünen nötig. Die *Chlorose* (bei Eisenmangel) kann durch Aufstreichen von Eisensalzlösungen auf die weißlichen oder gelblichen Blätter in wenigen Stunden behoben werden.)

Qualitativer mikrochemischer Nachweis.

(Chlorophyllan-Phäophytin-Reaktion. Frische Schnitte von grünem Gewebe werden mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) oder Eisessig durchfeuchtet. Die Chloro-

phyllkörner verfärben nach Gelb-Braun und lassen Tropfen von dieser Farbe austreten. Aus diesen entstehen in wenigen Minuten braune Massen mit geraden oder krummen, häufig peitschenartigen oder fadenförmigen Krystallen.

Ähnlich, nur langsamer, wirken verdünnte anorganische und organische Säuren (z. B. Oxalsäure). Diese unreinen Phäophytinmassen lösen sich gut in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform.

Farbenumschlag nach Molisch (braune Phase). Frische, nicht mit Wasser vorbehandelte Schnitte von grünem Gewebe zeigen, mit wäßrig gesättigter Kalilauge versetzt, momentan Farbenumschlag in Braun, um nach 10—30′, sofort nach Erhitzen, wieder grün zu werden. Auch frisch getötetes und getrocknetes Material gibt die Reaktion.

Darstellung von „krystallisiertem Chlorophyll“ (Borodin). Schnitte grüner Blätter von Dahlia, Asparagus u. a. werden unter Deckglas mit Alkohol durchfeuchtet und langsam abdunsten gelassen. Es entstehen neben den rötlichen Carotinoidkrystallen grün- bis blauschwarze drei- und sechsseitige Krystalle und Sterne von Äthyl- oder Methylchlorophyllid. (In Alkohol und Chloroform leicht löslich.)

Auf ähnliche Weise erhält man krystallisierte Chlorophyllide durch vorsichtiges Abdampfen von konzentrierten alkoholischen Chlorophyllösungen in dünner Schicht zwischen Glasplatten.

Spektrum und Fluorescenz. Kleinste Mengen, ja selbst Spuren von Chlorophyll in Pflanzengeweben (z. B. die Spuren von Chlorophyll in den reduzierten Blättchen der Kleeseide, Cuscuta, die im Laufe der Phylogenese ihr Chlorophyll bis auf geringe Reste verlor), Extrakten (z. B. von Obst- oder Gemüsekonserven) lassen sich noch mittels Vergleichsspektroskop, sogar mit einem einfachen Handspektroskop, am scharfen Band zwischen den Fraunhoferschen Linien *B* und *C* nachweisen. Ebenso kann man mit wenigen Tropfen alkoholischem Extrakt die eindeutige Fluorescenz nach Rot nachweisen (s. Bd. 1, S. 315).)

B. Chlorophyllgewinnung.

a) Extraktionsmethoden.

Zur präparativen Gewinnung des Chlorophylls oder des Phäophytins empfiehlt Willstätter das Mehl getrockneter Blätter als Ausgangsmaterial. Verwendung finden Pflanzenarten, die sich durch reichen Chlorophyllgehalt auszeichnen, dabei leicht und ohne Veränderung des Farbstoffes zu trocknen sind und möglichst wenig Enzyme enthalten. Die Verarbeitung der Blattmehle ist bequemer und weit sparsamer als die frischer Blätter durchzuführen. Am meisten angewendet wurden Brennesseln. Die Verwendung frischer Blätter bleibt wichtig für analytische Zwecke, zur raschen Isolierung kleiner Mengen Chlorophyll und zur quantitativen Bestimmung der grünen und gelben Pigmente, sowie in den Fällen, wo einwandfreie Trocknung nicht gut gelingt, z. B. bei Braunalgen. Vgl. den Abschnitt Algenfarbstoffe S. 1382.

Die Extraktion wird möglichst schonend und rasch durchgeführt, die Berührung der Lösungen mit den Blattrückständen tunlichst abgekürzt. Trocknes Blattmehl wird durch absolutem Alkohol nur langsam extrahiert, durch Äther, Chloroform, Aceton wenig, durch Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff gar nicht (diese Lösungsmittel nehmen aber Carotin auf), leicht durch Methylalkohol. Eine wesentliche Verbesserung war die Verwendung wasserhaltiger Lösungsmittel durch Willstätter und Stoll (80), diese lösen Chlorophyll leichter als wasserfreie Medien, nehmen aber weniger farblose, schwer abzutrennende Begleitsubstanzen auf als die absoluten Lösungsmittel. Man erreicht daher mit relativ wenig Lösungs-

mittel eine erschöpfende Extraktion und erhält Chlorophyllextrakte von hohem Reinheitsgrad, die sich zudem noch leichter weiter verarbeiten lassen. Bessere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln wird auch durch Abkochen der frischen Blätter erreicht, wobei sich die Blätter lebhaft grün färben, infolge Zerfließen der Chloroplasten, ein Verfahren, von dem die älteren Autoren häufig Gebrauch machten.

Besonders zweckmäßig ist die Verwendung von 80proz. Aceton oder 90proz. Äthylalkohol. Die Extraktion wird durchgeführt, indem das Blattpulver, das sich in einer Schicht von nicht mehr wie 4—5 cm Dicke auf der Steinzeugnutsche befindet, mit dem Lösungsmittel in kleinen Anteilen übergossen wird, unter mäßigem Saugen wird dann ausgezogen. 2 kg guter Brennesseln werden auf einer 50-cm-Nutsche mit 6—8 l 80proz. Aceton im Laufe von $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden extrahiert, man erhält 4 l Extrakt, der 16—17 g Chlorophyll enthält. Von technischem Mehl verarbeitet man in einer Charge 4 kg und gewinnt mit 6—8 l 90proz. Äthylalkohol in 20—30 Minuten $3^1/_2$—$5^1/_2$ l Extrakt mit einem Gehalt von 19 bis 24 g Chlorophyll. Das Mehl wird von oben nach unten entfärbt und nimmt eine strohgelbe Farbe an. Im kleineren Maßstab wird ganz analog verfahren.

Zur Phäophytingewinnung wird der alkoholische Extrakt zweier Chargen mit 160 cm³ 10proz. alkoholischer Salzsäure versetzt; das ausgefallene Phäophytin wird nach 1 Stunde abgesaugt, da später nur mehr unreines Material ausfällt, dreimal mit je 100 cm³ 96proz. Sprit gewaschen und noch alkoholfeucht zerteilt, da es sich trocken nicht gut zerkleinern läßt. Für die meisten Zwecke ist dieses Phäophytin rein genug, durch Umfällen aus Chloroform-Alkohol kann es völlig rein erhalten werden.

Bei der Verarbeitung frischer Blätter wird vorteilhaft eine Vorbehandlung mit wasserhaltigem Lösungsmittel durchgeführt, in der Weise, daß mit dem Wassergehalt der Blätter sich ein zur Extraktion des Chlorophylls zu wasserreiches Lösungsmittel ergibt; dabei wird das Pflanzenmaterial getrocknet und gleichzeitig störende Verunreinigung entfernt.

1 kg Brennesseln versetzt man z. B. mit $1^1/_2$ l Methylalkohol und 2 l 66proz. Methylalkohol und hat so eine Verdünnung auf 66%. Manchmal ist ein Ätherzusatz vorteilhaft, besonders bei harzreichen Blättern, so werden 800 g Fichtennadeln mit 1500 cm³ Methylalkohol, 900 cm³ Wasser und 600 cm³ Äther vorbehandelt. Das so vorbereitete Material läßt sich besser zerkleinern für die eigentliche Extraktion, wofür WILLSTÄTTER eine Syenitwalzenmühle empfiehlt. Bei analoger Vorbehandlung mit Aceton wird gleichzeitig die Enzymwirkung aufgehoben. Den günstigsten Wassergehalt ermittelt man für jede Blattart im Vorversuch. Die Weiterverarbeitung, Zerkleinern und Extrahieren hat sofort nach der Vorbehandlung zu erfolgen mit Lösungsmitteln der oben angegebenen Zusammensetzung.

b) Verhalten des Chlorophylls in Lösung.

Allomerisation. (97, 100) Chlorophyll erleidet in alkoholischer Lösung Veränderungen, die daraus gewonnenen Chlorophyllide verlieren ihre Krystallisationsfähigkeit, die alkalische Spaltung liefert schwachbasische Produkte, nicht die normalen, Phytochlorin e und Phytorhodin g, die „braune Phase“ tritt nicht mehr auf.

Eine ätherische Chlorophyllösung (a + b) verliert beim Schütteln mit 30proz. methylalkoholischer Kalilauge ihre grüne Farbe, es tritt ein brauner Farbton auf, nach einigen Minuten kehrt die grüne Farbe im alkalischen Medium zurück (die Verseifung ist damit eingetreten). Beim allomerisierten Chlorophyll fehlt diese „braune Phase“ bei der Verseifung. Die „Phasenprobe“ dient zur raschen Erkennung von unversehrtem Chlorophyll.

Die Allomerisation wird durch geringen Wassergehalt des Alkohols bereits stark gehemmt, durch sehr wenig Säure völlig verhindert, durch Alkali jedoch

begünstigt. Aus diesem Grund wird Chlorophyllösungen (in Methyl- oder Äthylalkohol) zum Schutz etwas Säure zugesetzt, 0,01 g Oxalsäure auf 1 l Alkohol. Die Schutzwirkung wird oft von den Pflanzensäuren im Extrakt ausgeübt, was die eigenartige Tatsache erklärt, daß vor Erkenntnis der Ursache der Allomerisation häufig reine Chlorophyllösungen verdarben, während rohe Extrakte haltbar waren.

Außer dem Chlorophyll erleiden seine Alphylderivate und die freien Chlorophyllide die Allomerisation. Vgl. hierzu den Abschnitt S. 1363.

Säurewirkung. Während sehr geringe Säuremengen schützend wirken, verändern größere Mengen oder stärkere Säuren das Chlorophyll, dessen rein grüne Farbe in Olivgrün umschlägt, wobei wesentliche spektroskopische Änderungen vor sich gehen. Dabei wird das Magnesium abgespalten, und es entsteht Phäophytin, zu dessen präparativer Gewinnung man die Extrakte in 90proz. Alkohol mit alkoholischer HCL (2 g/l) versetzt, worauf bald die Abscheidung beginnt. Diese Veränderung kann auch bereits durch die Pflanzensäuren vor sich gehen.

Enzymwirkung (92, 94, 100). Bei manchen Blätterextrakten nimmt in Berührung mit dem Blattmehl die „Phytolzahl", d. h. der Phytolgehalt des Chlorophylls in Prozenten, ab. Diese Veränderung ist auf die Wirkung eines Enzyms, der Chlorophyllase, von ganz spezifischer Wirksamkeit zurückzuführen. In alkoholischer Lösung spaltet die Esterase den Phytolrest ab und ersetzt ihn durch den betreffenden Alkohol des Lösungsmittels. Durch diese Umesterung entstehen Methyl- und Äthylchlorophyllid, die BORODIN beim Befeuchten von Blattschnitten mit Alkohol zuerst krystallisiert beobachtet hatte („Krystallisiertes Chlorophyll") und für Chlorophyll in Substanz gehalten hatte. Man macht zu ihrer Gewinnung von dieser Alkoholyse Gebrauch, wobei besonders enzymreiche Pflanzen zu verwenden sind, besonders Heracleum spondylium, Bärenklau, Galeopsis tetrahit, Hohlzahn, Stachys silvatica, Waldziest.

In stark wasserhaltigen Lösungsmitteln, in Äther und besonders in verdünntem Aceton wird unter der Wirkung des Enzyms Phytol unter Freilegung einer Carboxylgruppe hydrolytisch gespalten, es entsteht Chlorophyllin.

Durch Abkochen der Blätter wird die Chlorophyllase zerstört. Besonders arm an Enzym sind Gras, Platane, Brennessel, die sich infolgedessen besonders zur Gewinnung des Chlorophylls in Substanz und des Phäophytins eignen. Bei der Trocknung der Blätter muß rasch und schonend verfahren werden, damit das Enzym nicht leidet. Die Umkehrung der Enzymwirkung, Esterifizierung mit Phytol ist WILLSTÄTTER und STOLL (94) auch geglückt. Die Methylestergruppe wird durch Enzym nicht in Mitleidenschaft gezogen.

c) Isolierung des Chlorophylls (80).

Aus dem Extrakt sehr guter Brennesseln, 4 l 80proz. Aceton wird das Chlorophyll in 4 l Petroläther übergeführt, indem in zwei Portionen mit je 1/2 l Wasser entmischt wird. Zum Entfernen weiterer Verunreinigungen wird noch zweimal mit je 1 l 80proz. Aceton ausgeschüttelt, dann viermal mit je 1/2 l Wasser gewaschen und das Aceton mit Verunreinigungen so großenteils entfernt. Durch dreimaliges oder öfteres Ausziehen mit je 2 l 80proz. Methylalkohol wird das Xanthophyll abgetrennt. Mit je 2 l Wasser entfernt man durch viermaliges Ausschütteln Aceton und Methylalkohol, das gereinigte Chlorophyll fällt jetzt aus, die Suspension wird mit etwas geglühtem Natriumsulfat und 150 g Talk angeschüttelt und durch eine Schicht von 50 g Talk unter Rühren abgesaugt: das Filtrat enthält Carotin, das durch Nachwaschen mit weiterem Petroläther vollends ausgezogen wird. Nun wird trockengesaugt, das Chlorophyll mit 1 l destilliertem Äther herausgelöst, durch geglühtes Natriumsulfat filtriert, auf 100 cm^3 ein-

geengt, filtriert, auf 25 cm³ konzentriert und mit 0,8 l leichtflüchtigem Petroläther gefällt.

Rohchlorophyll guter Beschaffenheit erhält man durch Ausfällen des 80proz. Acetonextraktes mit wenig Wasser, Umfällen aus Äther-Petroläther.

d) Trennung in die Komponenten (101, 80).

Das Verfahren kann hier nur in großen Zügen geschildert werden. 8 g Chlorophyll werden in 200 cm³ Äther gelöst, in 4 l Petroläther, dem noch 50—100 cm³ Methylalkohol zur Erhöhung des Löslichkeit zugesetzt werden, einfiltriert. Zur Beseitigung von Äther und evtl. Verunreinigungen wird zweimal mit 2 l 80proz. Methylalkohol gewaschen. In 14 Auszügen mit je 2 l 85proz. Methylalkohol (mit Petroläther gesättigt, mit 0,01 g Oxalsäure angesäuert) wird Komponente b extrahiert. Die Extrakte werden auf höhere Methylalkoholkonzentration gebracht, die ersten auf 90%, die weiteren auf geringere Konzentrationen, dann wird jeder Auszug mit Petroläther gewaschen und die reine Komponente b in 2 l Äther übergeführt durch Entmischen mit Wasser.

Die Petrolätherlösung von Komponente a wird mit 90proz. Methylalkohol von den letzten Resten von b befreit. Durch Wegwaschen des Methylalkohols mit Wasser fällt der Farbstoff aus, der über Talk abfiltriert, mit wenig Äther wieder gelöst wird und nach dessen Verdunsten eine blättrige blauschwarze Masse darstellt, Ausbeute 3,7—4 g.

Die ätherisch-petrolätherische Lösung von b wird gewaschen, eingeengt und mit Petroläther gefällt. Man filtriert auf Talk und fällt noch einige Male aus Äther-Petroläther um, wodurch noch etwas a entfernt wird. Komponente b wird so in filtrierbaren Körnchen erhalten, Ausbeute 1,2 g.

Aus den Waschpetroläthern und den Auszügen mit 90proz. Methylalkohol wird noch Gemisch von a und b zurückgewonnen.

e) Beschreibung.

Chlorophyll a und b werden aus Äther mit Petroläther ausgefällt mikrokrystallinisch erhalten. Komponente a bildet beim langsamen Eindunsten der Lösung lanzettförmige Blättchen.

Chlorophyllkomponente a löst sich leicht in vielen organischen Lösungsmitteln, in Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Die Löslichkeit in Petroläther ist gering, wird aber durch wenig Alkohol stark erhöht. Die Farbe ist in Äthylalkohol blaugrün, tiefrot fluorescierend, in dicker Schicht wird rubinrotes Licht durchgelassen. Die konzentrierte ätherische Lösung ist blau, verdünntere grünstichig blau, die Farbe in Schwefelkohlenstoff ist stark gelbstichig.

Beim raschen Verdünnen einer konzentrierten Lösung in Alkohol oder Aceton mit viel Wasser wird eine haltbare kolloidale Lösung erhalten (81), die in Durchsicht rein grün ist, keine Fluorescenz, aber blaugrüne Opalescenz besitzt. Lösungsmittel nehmen das Chlorophyll aus kolloidaler Lösung nur schwer auf, sofort aber auf Elektrolytzusatz.

Die Komponente b ist etwas weniger löslich als a, in reinem Petroläther ganz unlöslich. Die Farbe ist in den verschiedenen Lösungsmitteln weniger unterschiedlich als bei a, in Äther rein grün, in Alkohol dumpfer grün, in Schwefelkohlenstoff gelbgrün. Die Lösungen sind in dicker Schicht grünlich braunrot, die Fluorescenz ist braunstichig rot. Die kolloidale Lösung ist gelbgrün und besitzt dunkel-olivgrüne Fluorescenz.

Die Spektren des kolloidalen Chlorophylls unterscheiden sich charakteristisch von denen echter Lösungen, sie sind nach Rot hin verschoben. Kolloidales Chlorophyllgemisch a und b in natürlicher Zusammensetzung zeigt die gleiche Absorption wie das betreffende Blatt.

Während die Phasenprobe beim Chlorophyllgemisch braun ist, hat reines Chlorophyll a eine gelbe, b eine leuchtend rote Phase. Die empirischen Formeln sind nicht ganz sicher für Chlorophyll a $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg + 1/2\, H_2O$, für Chlorophyll b $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$.

f) Quantitative Chlorophyllbestimmung.

Zur Charakteristik des Chlorophylls (a + b) sind die folgenden Merkmale vorhanden:

1. Farbe und Spektrum muß identisch sein mit Blattauszug.
2. Die Veraschung des isolierten Chlorophylls muß 4,5% reines MgO geben.
3. Die braune Phase muß auftreten.
4. Der Phytolgehalt muß rund 33% ausmachen.
5. Das Komponentenverhältnis a : b beträgt in der Regel 2,5 : 1 (± 0,5 als größte Abweichung), die Spaltung muß das normale Gemisch von Phytochlorin e und Phytorhodin g liefern. Eine Ausnahme stellen die Braunalgen, Phäophyceen dar, die 95% a enthalten; vgl. Abschnitt Algenfarbstoffe.

Der Gehalt verschiedener Pflanzen an Chlorophyll (88, 91, 95) beträgt durchschnittlich 0,7—1% vom Trockengewicht der Blätter, das seinerseits meist 20—30% des Frischgewichtes beträgt, er schwankt beträchtlich, einzelne Pflanzenarten, z. B. Coniferennadeln, Braunalgen, enthalten viel weniger.

Wesentlich ist natürlich die quantitative Extraktion, die letzten Anteile an Chlorophyll müssen evtl. nach der Nutschenextraktion durch Anschütteln mit viel Lösungsmitteln ausgezogen werden. Zum colorimetrischen Vergleich wird eine Lösung von 0,050 g Chlorophyll oder 0,0362 g farbäquivalentem Äthylchlorophyllid, mit 2,5 bzw. 5% Zuschlag für Trockenverlust in 100 cm³ absolutem Alkohol hergestellt, zur Messung werden 10 cm³ davon auf 200 cm³ verdünnt (die Lösungen sind im Dunkeln aufzubewahren). Zur Messung des Extraktgehaltes müssen die gelben Begleitfarbstoffe entfernt werden, weshalb eine in Äther übergeführte Probe mit methylalkoholischer Kalilauge verseift wird, wobei die braune Phase auftritt. Die alkalische Lösung wird nach passender Verdünnung zum Messen benützt, die alkalische Chlorophyllinlösung kann mit unverseiftem Chlorophyll verglichen werden, da in besonderen Versuchen ihre Farbäquivalenz festgestellt wurde. Der Äther enthält die gelben Begleiter, Aceton muß vorher evtl. durch Auswaschen entfernt werden.

Zur vergleichenden Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen haben Willstätter und Mitarbeiter an einer großen Zahl von Pflanzenarten den Mg-Gehalt des isolierten Chlorophylls, die Phytolzahl und die Spaltstücke Phytochlorin e und Phytorhodin g bestimmt (88, 91).

Die Phytolzahl ist bei raschen Arbeiten (zur Vermeidung der Enzymwirkung) stets konstant. Zu ihrer Feststellung wird mit methylalkoholischer Lauge etwas reines Phäophytin (0,3—1 g) heiß verseift, das Phytol quantitativ ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Tierkohle, mit Natriumsulfat behandelt, eingedampft und nach Vakuumtrocknung gewogen. Die theoretische Phytolzahl ist 32,66 für Chlorophyll, 33,56 für Phäophytin beim Komponentenverhältnis 2,5. Die Bestimmung ist bei 200 Pflanzen der verschiedensten Familien ausgeführt worden.

Die Bestimmung des Komponentenverhältnisses geht aus vom Phäophytin, das quantitativ in rohem Zustand isoliert wird, bei nicht vollständiger Isolierung

ist eine Fraktionierung des abgeschiedenen Phäophytins nicht zu vermeiden. Das Chlorophyll wird aus quantitativem Acetonextrakt in Äther gebracht, mit HCl in Phäophytin umgewandelt, abgedampft, mit Pyridin gelöst und mit methylalkoholischer Kalilauge in der Hitze rasch verseift (s. unten). Die Trennung von Chlorin e und Rhodin g geschieht wie unten beschrieben. Der colorimetrische Vergleich erfolgt mit Chlorin e und Rhodin g, die durch Verseifung einer Mischung Methylphäophorbid a und b im Verhältnis 3 : 1 analog gewonnen sind, in salzsaure Lösung (die eine Woche haltbar ist).

Die gelben Pigmente, Carotin und Xanthophyll (vgl. S. 1274 u. 1294) werden auch quantitativ bestimmt und getrennt, ihre Menge steht zu der des Chlorophylls bei den meisten Pflanzen im Mol.-Verhältnis 1 : 3—5.

Vgl. auch (65).

C. Abbaumethoden und Ergebnisse.

Nur die wichtigsten Verfahren und ihre Resultate können hier gebracht werden, die Einzelheiten müssen in den Originalabhandlungen eingesehen werden.

Produkte der *Chlorophyllasewirkung* in alkoholischer Lösung sind die Alphylchlorophyllide, in wasserhaltigem Medium die Chlorophyllide. *Äthylchlorophyllid*, krystallisiert in prachtvollen Sechsecken oder Dreiecken, es stellt ein Gemisch der Komponenten a und b meist im Verhältnis 2,5 : 1 dar. Außer der Äthylgruppe enthält es die im Chlorophyll schon vorhandene Methylestergruppe. WILLSTÄTTER und UTZINGER haben eine Methode zur Bestimmung von Methyl-und Äthylgruppe nebeneinander ausgearbeitet (97).

Die magnesiumhaltigen Chlorophyllderivate zeigen eine Eigenschaft, die in analytischer Beziehung wichtig ist, sie halten Äthyläther oft sehr fest gebunden und ähneln hierin den GRIGNARDschen Verbindungen.

Die Zusammensetzung ist $C_{38}H_{44}O_7N_4Mg$ bei Zimmertemperatur getrocknet, $C_{37}H_{39}O_5{}^1/_2N_4Mg$ im Hochvakuum bei 105° getrocknet.

Methylchlorophyllid a, rhombenförmige Blättchen, $[C_{32}H_{30}ON_4Mg](COOCH_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O$.

Methylchlorophyllid b, rhombenförmige Täfelchen, $[C_{32}H_{28}O_2N_4Mg](COOCH_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O$.

Chlorophyllid a, $[C_{32}H_{30}ON_4Mg](COOH)(COOCH_3)$, sechsseitige Täfelchen.

Chlorophyllid b, $[C_{32}H_{28}O_2N_4Mg](COOH)(COOCH_3)$, krystallisiert wie a.

Diese Substanzen sind alle sehr empfindlich, besonders die Chlorophyllide, sie erleiden leicht Allomerisation und verlieren unter der Wirkung von Säuren ihr Mg, sie geben die Phasenprobe.

a) Einwirkung von Säuren.

Vorsichtige Säurebehandlung führt zum Phäophytin, während energische Säurewirkung Phytol abspaltet, wodurch Phäophorbid entsteht. In methylalkoholischer Lösung findet Umesterung zum Methylphäophorbid statt.

Phäophytin a, $[C_{32}H_{32}ON_4](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39}) + {}^1/_2\,H_2O$ nach WILLSTÄTTER. Krystallaggregate wachsartiger Beschaffenheit, gibt gelbe Phasenprobe, Salzsäurezahl 29.

Phäophytin b, $[C_{32}H_{30}O_2N_4](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$, läßt sich von a durch rasche Salzsäurefraktionierung abtrennen, es besitzt gleiche Beschaffenheit, rote Phase, seine Salzsäurezahl ist 35.

Die hohen Salzsäurezahlen erlauben durch „Basizitätsproben", d. h. Ausziehen einer ätherischen Lösung mit 22 proz. Salzsäure die Verseifung oder Chlorophyllasewirkung zu kontrollieren, auch die Unversehrtheit von Phäophytin fest-

zustellen (selbstverständlich kann die Probe auch mit den Mg-haltigen Derivaten angestellt werden, da das komplexe Mg sofort abgespalten wird). Die Verseifungs- und Umesterungsprodukte sind stärker basisch und werden durch die Salzsäure aus dem Äther ausgezogen, während unversehrtes Phäophytin darin zurückbleibt.

Methylphäophorbid a, $[C_{32}H_{32}ON_4](COOCH_3)_2$, Salzsäurezahl 16.

Methylphäophorbid b, $[C_{32}H_{30}O_2N_4](COOCH_3)_2$, Salzsäurezahl 21, werden erhalten durch einstündiges Kochen von Phäophytin (10 g) mit Methylalkohol (1 l) und methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure (100 cm³, 22% HCl).

Trennung durch Salzsäurefraktionierung.

Phäophorbid a, $C_{35}H_{36}O_5N_4$ (38, 47 f.). Salzsäurezahl 15.

Phäophorbid b $[C_{32}H_{30}O_2N_4](COOCH_3)(COOH)$, Salzsäurezahl $19^1/_2$.

Durch Eintragen von Phäophytin (4 g), in Äther (800 cm³) in konzentierte Salzsäure (2 l von 34—35%). In einer halben Stunde ist die Verseifung vollständig, die Phäophorbide werden durch Salzsäurefraktionierung getrennt.

Die Methylphäophorbide und Phäophorbide können auch durch Zerlegung der Methylchlorophyllide und Chlorophyllide erhalten werden.

b) Alkalische Verseifung.

Aus Chlorophyll oder den Chlorophylliden erhält man durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge die *Isochlorophylline*, indem sowohl die Phytyl- wie die Methylestergruppe verseift werden. Die freien Säuren sind äußerst empfindlich, ihre K-Salze beständiger.

Isochlorophyllin a entspricht etwa der Zusammensetzung
$[C_{31}H_{31}N_4Mg](COOK)_3$ oder $[C_{31}H_{29}N_4Mg](COK)(COOK)_2$.

(Der Name *Iso*-Chlorophyllin rührt von der späteren Isolierung her und ist nicht ganz korrekt, aber um keine Verwechslungen zu veranlassen, beibehalten.)

Die *Chlorophylline* sind nicht die normalen Verseifungsprodukte des Chlorophylls, sondern durch Isomerisierung (vgl. den Abschnitt Allomerisation S. 1363) entstanden, durch Mg-Abspaltung werden daraus andere Chlorine und Rhodine schwachbasischen Charakters erhalten, worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Verseifung von Phäophytin führt zu *Phytochlorin e* und *Phytorhodin g*, die auch durch Mg-Abspaltung aus den Isochlorinen entstehen.

6 g Phäophytin löst man in 20 cm³ Pyridin von 80° und gießt die Lösung in dünnem Strahl in siedende methylalkoholische Lauge, 160 g KOH in 250 cm³ Methylalkohol, und erhält unter Rühren $^1/_2$ Minute im Sieden. Diese Reaktion wird am besten in einem Silberbecher ausgeführt, brauchbar ist auch ein Porzellanbecher.

Beim Arbeiten mit allen Mg-freien Chlorophyllderivaten ist Glas als Arbeitsgerät nicht immer brauchbar, besonders in Berührung mit Alkali wird mit Schwermetallen mit größter Leichtigkeit Komplexsalz gebildet, das die Präparate verunreinigt. So kann aus dem Glas Zink aufgenommen werden, bei Versuchen in kleinem Maßstab, etwa nur zu spektroskopischen Zwecken ist das besonders zu beachten und bei der Bereitung von Analysensubstanzen. Man verwendet Geräte, z. B. Kolben mit Kühlrohr, Bombenrohr- und Autoklaveneinsätze, Spatel aus *Fein*silber (nahtlos gezogen, nicht gelötet). Lösungen dürfen nie mit unedlem Metall in Berührung kommen. Brauchbar sind auch Quarzgeräte und Porzellan. Bei Bombenrohrversuchen mit Alkalien können ganze Gramme an Substanz sich in Komplexsalz verwandeln. Die Eigenschaft ist natürlich bezüglich der angewendeten Reagenzien erst recht zu beachten. Vom Komplexsalz, das sich trotz

aller Vorsicht fast immer in kleiner Menge in den Präparaten findet, lassen sich die Farbstoffe durch Salzsäurefraktionierung leicht befreien, da die Komplexsalze aus Äther nicht in Salzsäure gehen, weil sie keinerlei basische Eigenschaften mehr besitzen.

Die Trennung von Chlorin e und Rhodin g ist S. 1372 ausführlich behandelt.

Phytochlorin e oder kurz *Chlorin e*, $C_{31}H_{32}N_4 \cdot OH(COOH)_3$, krystallisiert in großen rechteckigen Täfelchen aus Äther. Seine Lösungen sind olivgrün mit roter Fluorescenz, in Säuren blaugrün. Die Salzsäurezahl ist 3, die p_H-Zahl 5,9.

Die Hinfälligkeit vieler Derivate ist sorgfältig zu beachten. Chlorin e zeigt bereits beim Trocknen bei 50° im Hochvakuum beginnende Zersetzung, alle Analysenpräparate sind in getrocknetem Zustand nochmals auf Unversehrtheit zu prüfen.

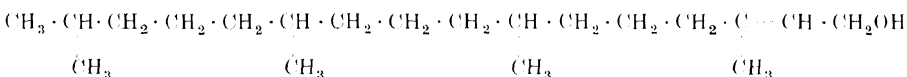
Über Identität kann man deshalb selbst auf Grund der Analyse schwer entscheiden, zum Vergleich sind alle physikalischen Eigenschaften und womöglich der chemische Abbau heranzuziehen.

Chlorin e gibt mit Diazomethan und Dimethylsulfat einen Trimethylester. (Alkoholische Salzsäure ist bei Chlorinen und Rhodinen nicht verwendbar, sondern nur bei Porphyrinen.)

Phytorhodin g oder kurz *Rhodin g*, $C_{31}H_{33}N_4O_2\ (COOH)_3$, krystallisiert aus Äther in Prismen. Seine Lösungen sind schön blaustichig rot mit gelbem Tingieren, in Säuren grün. Die Salzsäurezahl ist 9, die p_H-Zahl 5,6.

Phytol. Isolierung und quantitative Bestimmung (88, 92). Die Verseifung des Phäophytins erfolgt nach WILLSTÄTTER und UTZINGER leicht mit alkoholischer Kalilauge, wobei zur Phytolgewinnung zweckmäßig je Gramm Phäophytin mit 6 cm³ einer Lauge, die durch Auflösen von 200 g KOH in 1 Liter Methylalkohol bereitet ist, gekocht wird. Die Verseifung kann in beliebigem Maßstab erfolgen, die Dauer hängt nur von der Verteilung des Phäophytins ab, dieses ist nicht pulverisierbar und neigt zur Klumpenbildung. Das Phytol wird in Äther unter Wasserzusatz aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Lauge und konzentrierter Salzsäure gewaschen, mit Tierkohle behandelt. Zur Reinigung wird im Hochvakuum destilliert. Das quantitative Verfahren ist ganz dem obigen nachgebildet. Es verwendet 0,3—1 g Phäophytin. Das Ausäthern nach der Verseifung geschieht im Schliffgefäß, in dem die Verseifung vollzogen wurde, durch fünf- bis sechsmaliges Dekantieren mit reinem Äther. Durch die Tierkohle-Behandlung wird ein kleiner Verlust verursacht. Die Wägung erfolgt nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum bei 90°.

Die Konstitution des Phytols, $C_{20}H_{39}OH$ (93, 108), ist durch F. G. FISCHER (14a) aufgeklärt worden:

$$CH_3 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{C} = CH \cdot CH_2OH$$

Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht ein Keton $C_{18}H_{36}O$ durch Aufsprengung der Doppelbindung. Es entsteht auch beim Ozonabbau, daneben Glykolaldehyd, der als Glyoxalphenylosazon nachweisbar war. Aus theoretischen Erwägungen war eine Konstitution als Isoprenyl-homologes in Betracht gezogen worden, die, von F. G. FISCHER und LÖWENBERG durch Synthese des Ketons und des Phytols (14b), ausgehend vom Farnesol, bewiesen werden konnte. Das Phytol hat folgende Konstanten:

$Kp._{10}$ 202,5—204°, $Kp._{0,3-0,5}$ 170—171°
d_4^{25} 0,4891, n_4^{25} 1,4623, $n_{H\alpha}^{25}$ 1,4601, $n_{H\alpha}^{25}$ 1,4692, optisch inaktiv.

c) Alkaliabbau.

Durch Behandeln der Mg-haltigen und Mg-freien Derivate des Chlorophylls mit methylalkoholischer Kalilauge oder mit Alkoholat bei höherer Temperatur erhält man Porphyrine bzw. die Phylline von Porphyrinen. Der Abbau vollzieht sich stufenweise, bei 125° entsteht Verdoporphyrin (73), daraus bei 150° Rhodoporphyrin, bei noch höherer Temperatur Pyrroporphyrin, bei raschem Erhitzen auf 150° vorwiegend Phylloporphyrin, das bei höherer Temperatur Pyrroporphyrin liefert (72). Die einzelnen Porphyrine müssen durch Salzsäurefraktionierung getrennt werden. Bei Temperaturen über 200° findet Totalabbau zu Pyrrolen statt.

Die vier genannten Porphyrine entstehen auch aus vielen der übrigen Chlorophyllporphyrine beim Alkoholatabbau.

d) Decarboxylierungsreaktionen.

Um die letzte Carboxylgruppe abzuspalten, hatte WILLSTÄTTER (104, 105) die Natronkalkdestillation angewendet. Rasches trocknes Erhitzen im Vakuum in kleinstem Maßstab (15a, 18) ist dieser Methode überlegen und führt bei den Porphyrinen des alkalischen Abbaues zu Phyllo- und Pyrroätioporphyrin, den Stammsubstanzen der Chlorophyllreihe.

Partielle Decarboxylierungen sind vielfach auch durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Diphenyl, erzielt worden (5), wobei die (11) Chlorin- und Rhodinstruktur erhalten bleiben kann, dabei scheint die Temperatur nicht allein ausschlaggebend zu sein. Ganz spezifische Wirksamkeit zeigt hier das Resorcin (das auch auf dem Gebiet des Blutfarbstoffs und Bilirubins ganz besondere Abbaureaktionen gestattet), so werden die Eisensalze der Chloroporphyrinreihe in die Porphyrine des alkalischen Abbaus übergeführt (26).

Die CO_2-Abspaltung beim Jodwasserstoffabbau und mittels Schwefelsäurebehandlung sowie bei der Erhitzung in Diphenyl hat quantitativ verfolgt werden können (29).

e) Totalreduktion.

Energische Reduktion von Chlorophyllderivaten mit Jodwasserstoff in Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure führt zu Pyrrolen und Pyrrolcarbonsäuren. Glatt verläuft die Aufspaltung jedoch nur bei den Porphyrinen, während bei den anderen Derivaten viel nicht völlig zerlegtes Material zurückbleibt. Aus dem „Hämopyrrol"-Gemisch sind Hämopyrrol, Kryptopyrrol, Phyllopyrrol isoliert, es muß jedoch nach den Ergebnissen des oxydativen Abbaus noch andere Pyrrole enthalten (99, 29).

f) Oxydation.

Durch Oxydation mit PbO_2 und Schwefelsäure oder mit CrO_3 in Schwefelsäure läßt sich Methyläthylmaleinimid, $C_7H_9O_2N$, aus Chlorophyllderivaten erhalten, als saure Komponente das Imid der Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$. Pyrro- und Phylloporphyrin lassen sich bromieren zu Monobromderivaten, deren Oxydation außer den angeführten Substanzen noch Bromcitracon-Imid $C_5H_4O_2NBr$, ergibt, wodurch eine unbesetzte β-Stelle festgelegt war. Die Trennung der oxydativen Abbauprodukte ist wesentlich einfacher, als die der auf reduktivem Weg erhaltenen Pyrrole und läßt sich schon mit wenig Substanz durchführen (90, 72, 18).

g) Abbau mit Jodwasserstoff-Eisessig.

Beim Behandeln von Phäophorbid a mit Jodwasserstoff unter schonenden Bedingungen wird nach Fischer und Bäumler (24) in guter Ausbeute ein Porphyrin erhalten, Phäoporphyrin a_5 (die Silbe „Phäo" und das „a" kennzeichnen das Ausgangsmaterial, während der Index 5 die Zahl der im Molekül vorhandenen Sauerstoffatome angibt, analog sind auch die anderen Bezeichnungen der Porphyrine gebildet) (24, 31, 38). Bei der gleichen Behandlung ergibt Chlorin e ein anderes Porphyrin, Chloroporphyrin e_5.

Darstellung von Chloroporphyrin e_5. 0,5 g Chlorin e werden in 75 cm^3 Eisessig mit 10 cm^3 Jodwasserstoffsäure ($d = 1,96$) 8 Minuten lang auf 50^0 erwärmt, dann wird in Äther getrieben, über Äther-Salzsäure gereinigt, aus Äther krystallisiert und aus Pyridin-Äther umkrystallisiert. Die gleiche Behandlung (auf 15 Minuten ausgedehnt) führt im Falle des Chlorin-e-trimethylesters zum Chloroporphyrin e_6 (26).

Wieder andere Ergebnisse erhält man bei der Jodwasserstoffbehandlung nach der Allomerisation mittels Chinon-Äthylalkohol aus Phäophorbid a, nämlich neben Phäoporphyrin a_5 Phäoporphyrin a_7, während allomerisiertes Chlorophyllid Phäoporphyrin a_6 liefert (47a); vgl. S. 1363.

Phäoporphyrin a_7 entsteht neben Phäoporphyrin a_5 auch aus Phäophytin, das in Eisessiglösung 3 Tage mit Sauerstoff behandelt war, bei der Jodwasserstoffreduktion (41).

h) Bromwasserstoff-Eisessig.

Mittels Bromwasserstoff-Eisessig lassen sich Chloroporphyrin e_6 und Phäoporphyrin a_5 zum Phylloerythrin abbauen (34, 36,), das bei 180^0 weiter in Desoxophyllerythrin übergeht (38). Die Ketongruppe im Phylloerythrin und anderen Derivaten zeigen normale Reaktionen, mit Hydroxylaminchlorhydrat-Soda und mit Hydrazin können durch Erhitzen in Pyridin Oxim und Hydrazon erhalten werden (36), Reduktion mit Hydrazin-Alkoholat gibt Desoxophyllerythrin (37).

i) Abbau mit organischen Säuren.

Langes Erhitzen mit Ameisensäure führt im allgemeinen zu ähnlichen Ergebnissen wie der Jodwasserstoffabbau. 24stündiges Kochen mit Ameisensäure führt Chorin-e-trimethylester auch in Chloroporphyrin e_6 über (28a), fertiges Chloroporphyrin e_6 wird weiter zu Chloroporphyrin e_4 abgebaut. Dagegen entsteht beim Kochen von Chloroporphyrin e_6 mit Eisessig in Stickstoffatmosphäre Chloroporphyrin e_5 (41), letzteres gibt beim Kochen mit Ameisensäure Rhodoporphyrin (28a). Rhodoporphyrin entsteht auch aus Phäoporphorin a_7 sowohl mit Ameisensäure wie mit Eisessig, übrigens auch beim trocknen Erhitzen auf 250^0 (41).

k) Abbauergebnisse mit Salzsäure.

Kochen mit Salzsäure führt unter verschiedenen Bedingungen zu definierten Produkten. Mit 20proz. wäßriger Salzsäure entsteht Phylloerythrin aus Phäophytin, Chlorophyllid, Methylphäophorbid a und aus Phäophorbid a (41), methylalkoholische Salzsäure führt Phäophytin ($a + b$) sowie Phäophorbid a in Rhodoporphyrinester und in Chloroporphyrin-e_4-Ester über. Aus Phäoporphyrin a_5 wird mit methylalkoholischer Salzsäure Chloroporphyrin e_5 erhalten (das auch mit methylalkoholischer Kalilauge daraus entsteht), daneben Phylloerythrin.

l) Abbau mit Pyridin-Soda.

Als milde Abbaumethode hat sich mehrfach das Kochen mit Natriumcarbonat in Pyridinlösung bewährt, dadurch wird z. B. Chloroporphyrin e_6 in Phäoporphyrin a_5 umgewandelt (42), methylalkoholische Kalilauge bewirkt den entgegengesetzten Übergang.

m) Abbauresultate zu oxydierten (allomerisierten) Chlorophyllderivaten.

Im Übergang des Phylloerythrins in Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure beim Schütteln der Lösung mit methylalkoholischem Kali lehrten H. FISCHER, MOLDENHAUER und SÜS (38) einen Oxydationsvorgang mit molekularem Sauerstoff kennen (vgl. 45); ähnlich wird Chloroporphyrin e_4 in salzsaurer Lösung zu Chloroporphyrin e_5 und Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure oxydiert (44).

Heiße Verseifung des Phäophytins (80) und kalte Verseifung mit alkoholischen Laugen in Stickstoffatmospähre (42) führt zum Chlorin e. Bei der Verseifung bei Zimmertemperatur ist, wie CONANT und MOYER fanden (7, 8), die Natur des Alkohols von Bedeutung. Unter den Bedingungen der Phasenprobe, Schütteln einer Lösung von Phäophytin in Pyridin-Äther mit 25proz. Lösung von KOH in n-Propylalkohol während 10 Minuten bei Zimmertemperatur, entsteht unstabiles Chlorin, das beim Stehenlassen in Phäopurpurin 7 und Phäopurpurin 18 (die Zahlen bedeuten die Salzsäurezahl) übergeht; besser gelingt die Umwandlung unter der Einwirkung von Diazomethan, wobei die Ester erhalten werden, die dann alkalisch verseift werden können, wobei im Phäopurpurin 7 eine Methylgruppe erhalten bleibt. Gleiches Verhalten zeigen Methylphäophorbid a, Phäophorbid a und Chlorin-e-trimethylester, nicht aber freies Chlorin e. Mit methyl- und äthylalkoholischem KOH vollzieht sich die Reaktion nur teilweise in diesem Sinn, es entsteht nebenbei noch Chlorin e. Maßgebend für die ganzen Erscheinungen ist die Mitwirkung von Luftsauerstoff (42, 47a, 69a), die Allomerisation der Chlorophyllderivate ist danach ein Oxydationsvorgang.

Aus Phäopurpurin 7 wird mit methylalkoholischem Kali Oxalsäure abgespalten, wie CONANT, HYDE, DIETZ und MOYER (8) fanden, es entsteht dabei ein Chlorin f, Kochen mit Soda in Pyridin führt nach FISCHER und KLEBS (42) zu Pseudoverdoporphyrin.

Statt Luftsauerstoff können auch Oxydationsmittel Verwendung finden, Kaliummolybdäncyanid (9), Chinon (42, 47a) und Jod, dabei liefert der weitere Abbau verschiedene Produkte, je nach dem angewendeten Oxydationsmittel. Mit Chinon in absolutem Äthylalkohol allomerisiertes Chlorophyllid gibt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff-Eisessig Phäoporphyrin a_6, das als Ätherester isoliert ist, nicht allomerisiertes Chlorophyllid gibt bei dieser Reaktion Phäoporphyrin a_5, mit Sauerstoff allomerisiertes Phäoporphyrin a_7.

n) Bildung von Chlorinen und Rhodinen aus Porphyrinen.

Unter Einwirkung von Alkoholat entstehen aus Porphyrinen, besser aus den Häminen ganz allgemein Chlorine (18, 72, 73, 22, 30, 35, 42, 8), Reduktionsprodukte der Porphyrine, die zweifellos den durch Abbaureaktionen des Phäophytins erhaltenen nahestehen. Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln, rauchender Schwefelsäure auch Aluminiumchlorid führt unter Wasserentziehung aus Propionsäureporphyrinen zu Rhodinen, die denen des Typs Rhodin g spektroskopisch ähnlich sind (18, 19).

Rauchende Schwefelsäure oxydiert Desoxophyllerythrin zu Chloroporphyrin e_5 und Phylloerythrin (46).

D. Biologische Abbauprodukte des Chlorophylls.

a) Phylloerythrin.

MARCHLEWSKI (55) sowie LÖBISCH und FISCHLER (53) gelang die Isolierung eines durch ein schönes Absorptionsspektrum ausgezeichneten Farbstoffes aus Rindergalle, dessen Spektrum schon früher aufgefunden worden war. Die weite Verbreitung und die vermutete Identität aller Produkte (Phylloerythrin, Cholehämatin, Bilipurpurin) wurde in der Folge von H. FISCHER dargetan (15, 16, 28).

Isolierung des *Phylloerythrins* aus biologischem Material. Aus der eingedickten Galle wird der Farbstoff nach dem Ansäuern in Äther getrieben, nach NOACK (62) vorteilhafter in Chloroform, dem Pyridin zugesetzt ist, aus der abgedampften Lösung hinterbleibt nach dem Auskochen mit Alkohol das gut krystallisierte Phylloerythrin, wenn mit Chloroform gearbeitet worden ist, erhält man eine Molekülverbindung von 2 Mol Phylloerythrin mit 1 Mol Chloroform, wie MARCHLEWSKI festgestellt hat (57), vgl. auch (24, 31, 34, 37).

Viel bessere Ausbeuten an Phylloerythrin gibt Schafkot nach FISCHER und HENDSCHEL (47). Zur Gewinnung wird mit Eisessig und Äther erschöpfend ausgezogen durch Zerreiben und Dekantieren, dann nach gründlichem Waschen mit Salzsäure fraktioniert, nach dem Abtrennen einer 3proz. Fraktion (die Koproporphyrin enthält) geht das Phylloerythrin in 8proz. Salzsäure, es wird durch weiteres Hin- und Hertreiben gereinigt und aus Äther krystallisiert; aus 2400 g Schafkot sind 70—80 mg zu erhalten. Neben dem Phylloerythrin enthält der Schafkot 4 grüne Farbstoffe (die den Chlorinen zuzurechnen sind), *Probophorbid a—d*, die durch Ausnutzung der Löslichkeitsunterschiede ihrer Natronsalze getrennt wurden. Durch Bromwasserstoffabbau kann daraus Phylloerythrin erhalten werden, als dessen biologische Vorstufen sie aufzufassen sind.

Diesen Methoden überlegen ist die rein chemische Gewinnung durch Abbau des Phäoporphyrins a_5, das durch Jodwasserstoffabbau aus Phäophytin leicht zugänglich ist, mit Bromwasserstoff-Eisessig bei 50—55° (36, 47).

b) Phyllobombicin.

Aus dem Kot von Seidenraupen (Bombyx mori) läßt sich mit kaltem Eisessig nach H. FISCHER und HENDSCHEL (40, 47) ein grüner Farbstoff ausziehen, der durch Salzsäurefraktionierung mit 15proz. Salzsäure, Natronsalzfällung mit 10proz. Natronlauge, Krystallisation aus Äther in einer Ausbeute von 20 mg aus 200 g Kot gewonnen wird. Ein analoges Resultat gab Totenkopfraupenkot.

Das Phyllobombicin, $C_{34}H_{36}O_6N_4$, ist spektroskopisch von Chlorin e charakteristisch verschieden, die ätherische Lösung zeigt nach Farbe und Spektrum die Zugehörigkeit zur Gruppe der Purpurine. Der Bromwasserstoffabbau führt zu Chloroporphyrin e_6, Behandlung mit Pyridin-Soda zu Pseudoverdoporphyrin, der Ameisensäureabbau zu Rhodoporphyrin. Die rohen ätherischen Lösungen geben mit Diazomethan einen Trimethylester, während aus dem krystallisierten Produkt nur ein Monomethylester zu gewinnen ist.

	Methylester-schmelzpunkt	Spektrum in Pyridin-Äther					Intensitäten
			II	III	IV		
Phyllobombicin C_{3}	235[1]	700,1	665,6	609,9	540,0	503,2	I, V, IV, III; II
Probophorbid a $C_{33}H_{33}N_4O \cdot COOH$	226	665,6	605,0	558,0	535,3	503,3	I, V, IV, III, II
Probophorbid b $C_{32}H_{34}N_4O_2(COOH)_2$.	207	665,3	609,4	561,9	532,1	498,3	I, V, IV, III, II
Probophorbid c $C_{33}H_{35(37)}N_4O \cdot COOH$	233	664,6	605,7	561,3	535,0	504,2	I, V, IV, III, II
Probophorbid d $C_{33}H_{35(37)}N_4O \cdot COOH$	230	663,4	600,0	561,9	534,4	500,7	I, V, IV, III, II

[1] Trimethylester, es gibt noch einen Monomethylester.

E. Protochlorophyll.

In Pflanzen, die im Dunkeln aufgezogen sind, findet sich in geringer Menge ein grüner Farbstoff mit roter Fluorescenz, der sich spektroskopisch vom Chlorophyll unterscheidet, bei Belichtung verschwindet und anscheinend in Chlorophyll umgewandelt wird. Die erste Beobachtung stammt von PRINGSHEIM, 1874, neuerdings ist der Farbstoff von NOACK und KIESSLING (62, 63) eingehender untersucht worden. Als Ausgangsmaterial dienen vor allem die inneren grünen Häute des Kürbissamens, die nach MONTEVERDE und LUBIMENKO dazu geeignet sind; die Methodik ist die der Chlorophyllgewinnung nach WILLSTÄTTER.

Der Farbstoff enthält Magnesium, Phytol ist nicht nachgewiesen. In Chloroform-Pyridin wird folgendes Spektrum gefunden: I. 641 ... 637—621 ... 619; II. 586 ... 583—567 ... 562; III. 540 ... 521; Intensitäten I, II, III. Fluorescenzspektrum in Methylalkohol (13) 653—633. Mit Säuren entsteht unter Abspaltung des Magnesiums ein roter Farbstoff, der als Analogon zum Phäophytin angesehen und Protophäophytin genannt wird. In Chloroform-Pyridin: I. 648—638; II. 606—586; III. 576—563; IV. 537—520; Intensitäten III, II, IV, I. Farbe und Spektralcharakter entsprechen einem Chlorophyllporphyrin. — Siedende methylalkoholische Salzsäure ergibt daraus einen krystallisierten Trimethylester, $C_{36}H_{42}O_6N_4$, Protochlorintrimethylester (der Name ist inkorrekt, da es sich um ein Porphyrin, nicht ein Chlorin handelt); Schmp. 234—236°, Spektrum in Chloroform-Pyridin: I. 637 bis 630; II. 593—576; III. 558—549; IV. 525—507; Intensitäten IV, III, II, I.

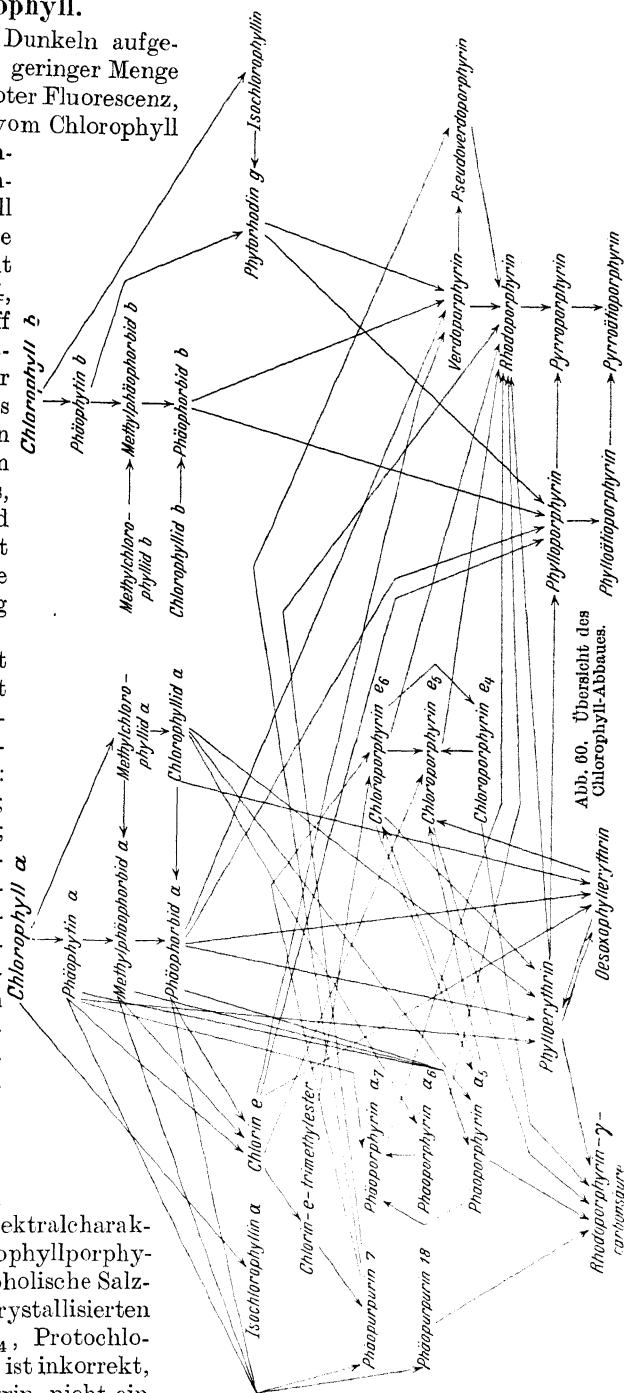



Abb. 60. Übersicht des Chlorophyll-Abbaues.

F. Übersicht des Chlorophyll-Abbaues.

Die Abbaumethoden und -ergebnisse konnten im Rahmen des Handbuches nur kurz skizziert werden. In der Tabelle sind die wichtigsten Porphyrine der Chlorophyllreihe zusammengestellt. Die Übersichtstafel zeigt ihre ganz außer-

ophy

	alz-ure ahl		Me hylester chmelz-punkt	m in it Py ptlini				sitäte
Ver op. $C_{30}H_{32}N_4(COOH)_2$	6		280	643,0	578,0	548,0	509,5	III, II, IV
Pseudoverdop. $C_{30}H_{32}N_4(COOH)_2$.	6,		277	643,5	578,6	553,1	513,7	III, II, IV
Rhodop. $C_{30}H_{32}N_4(COOH)_2$ . . .	4		268	634,3	573,6	534,4	505,0	III, IV, II
Phyllop. $C_{31}H_{35}N_4 \cdot COOH$	0,		235	630,7	574,9	536,0	500,5	IV, III, II
Phylloätiop. $C_{31}H_{36}N_4$	1		275	630,7	574,9	536,0	500,5	IV, III, II,
Pyr op. $C_{30}H_{33}N_4 \cdot COOH$	1,		241	622,5	567,6	526,2	493,1	IV, III, II,
Pyr ätiop. $C_{30}H_{34}N_4$	2,		294	622,5	567,6	526,2	493,1	IV, III, II,
Phäop. a₇ $C_{31}H_{31}N_4O(COOH)_3$ . .	4		263	631,0	575,0	556,0	515,0	III, I, IV,
Phäop. a₆ $C_{32}H_{31}N_4O \cdot OH \cdot (COOH)$	0		276	632,1	584,3	561,4	520,0	III, II, IV, I
Phäop. a₅ $C_{32}H_{32}N_4O(COOH)_2$ . .	9	—	272	636,6	587,7	563,7	523,0	III, II, IV I
Chlorop. e₆ $C_{31}H_{34}N_4(COOH)_3$ . .	1	—	255	6 2,4	582,8	543,6	508,5	IV, II, III, I
Chlorop. e₅ $C_{31}H_{32}N_4O(COOH)_2$.		—	A 272 B 284	632,2	581,1 584,9	553,2	514,2	III, II, IV, I
Chlorop. e₄ $C_{31}H_{36}N_4(COOH)_2$	3	—	252	633,0		552,0	508,1	IV, II, II, I
Phylloerythrin $C_{32}H_{33}N_4O \cdot COOH$ . .	9	8,4	266	636,8	589,4	560,8	521,8	III II, IV; I
Desoxophyllerythrin $C_{32}H_{35}N_4 \cdot COOH$.	1,5	—	264	621,0	576,9	567,2	506,4	IV, I, I, I
Rhodop.-γ-carbonsäure $C_{30}H_{31}N_4(COOH)_3$	0,5	—	252	631,1	580,8	544,2	508,0	IV, II,
Phäopurpurin 7								
$C_{32}H_{33}N_4O_2 \cdot OCH_3 \cdot (COOH)_2$	7	—	235	712,1—650,8	526,3	540,5	501,1	I, IV, III; II
Phäopurpurin 18 $C_{32}H_{35}N_4O_3 \cdot COOH$.	18	—	278	I[3]	544,4	508,9	480,1	I, II, III, IV
				I. 716,0—676,5 . . . 645,7—628,7				

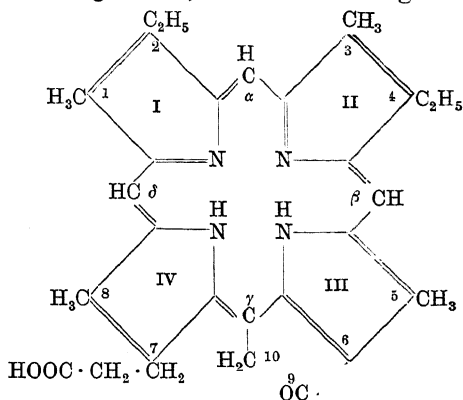
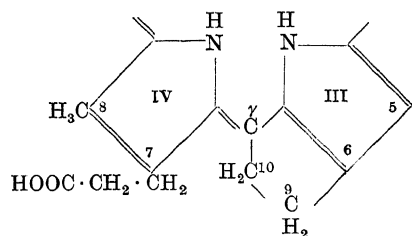
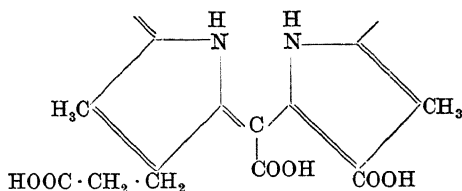
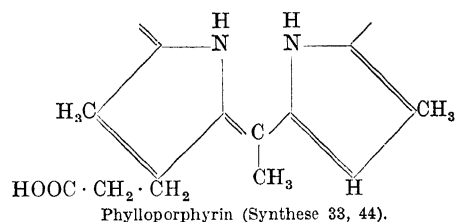
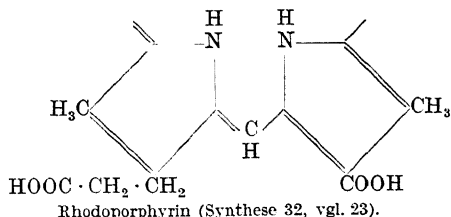
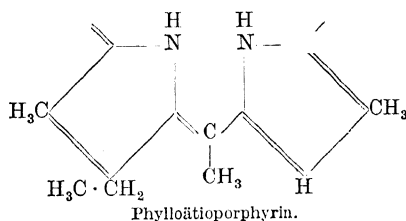
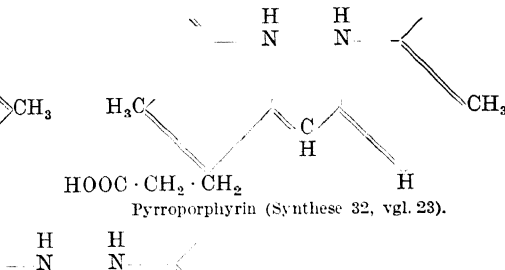
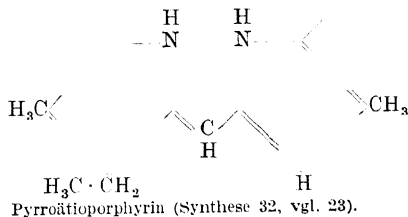
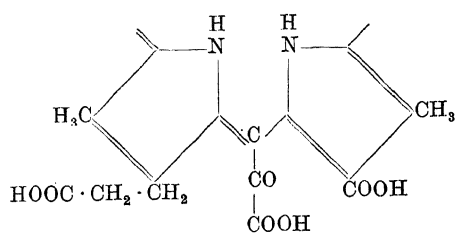
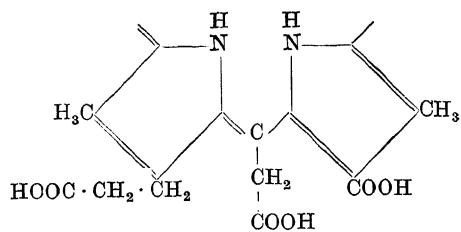
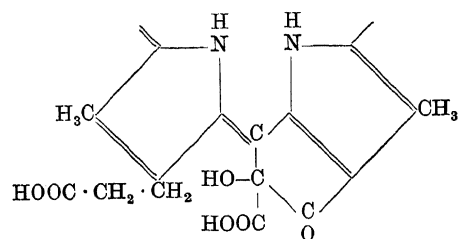
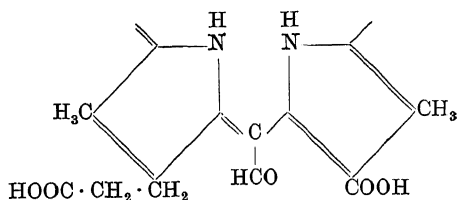
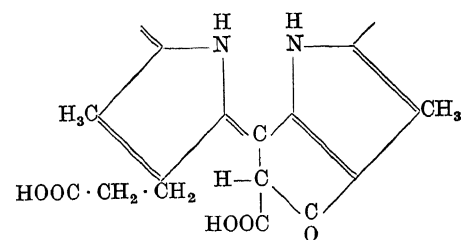
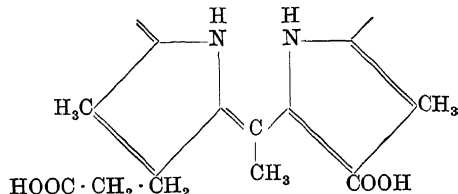
[1] In diesem Falle ist die Salzsäurezahl weniger scharf ausgeprägt als gewöhnlich, durch 2 proz. Salzsäure wird schon reichlich aufgenommen, Äther zieht den Farbstoff auch aus 7 proz. Salzsäure noch reichlich aus.

[2] Das Porphyrin ist in freiem Zustand nicht erhalten, der Schmelzpunkt gilt für den Dimethylester des Äthyl-äthers.

[3] Bei den Phäopurpurinen sind im Gegensatz zu den Porphyrinen die Rotstreifen so breit, daß es vorzuziehen ist, die Begrenzung, nicht die Mitten anzuführen.

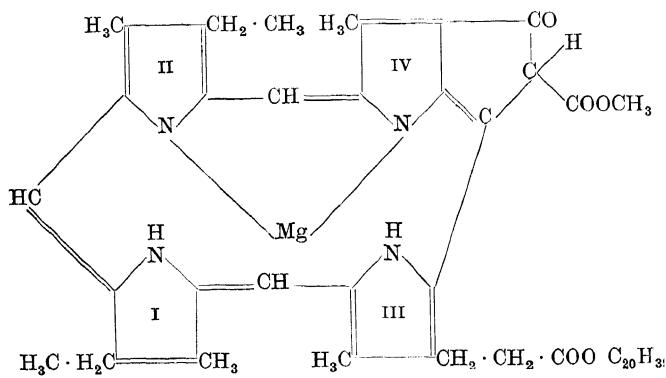
gewöhnlich verwickelten Zusammenhänge, deren Verständnis erleichtert wird durch die Formelskizzen, die alle Porphyrine umfaßt, deren Konstitutionsformel gesichert erscheint, eine ganze Anzahl davon sind von H. FISCHER bereits synthetisch gewonnen worden.

a) Die Formeln der wichtigsten Chlorophyllporphyrine.

Ausgeschrieben ist nur die Formel des Phylloerythrins, von den übrigen wird nur die untere Formelhälfte gebracht, weil alle Änderungen sich dort abspielen.

Phylloerythrin (Synthese 46, 47 b.)

Desoxophyllerythrin (Synthese 43).

Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure

Phylloporphyrin (Synthese 33, 44).

Rhodoporphyrin (Synthese 32, vgl. 23).

Phylloätioporphyrin.

Pyrroporphyrin (Synthese 32, vgl. 23).

Pyrroätioporphyrin (Synthese 32, vgl. 23).

Phäoporphyrin a_7.

Chloroporphyrin e_6.

Phäoporphyrin a_6.

Chloroporphyrin e_5 (Synthese 46).

Phäoporphyrin a_5.

Chloroporphyrin e_4.

Die gleichen Seitenketten wie Phäoporphyrin a_7 besitzt das Phäopurpurin 7, in bezug auf die Seitenketten besteht weiter Übereinstimmung zwischen Chloroporphyrin e_6, Phyllobombicin und Chlorin-e-trimethylester.

b) Wahrscheinlichster Formelausdruck für Chlorophyll a.

Ungesichert ist vor allem noch die Bindungsweise des Magnesiums, die wegen der spektroskopischen Sonderstellung des Chlorophylls nicht einfach mit der in den Derivaten gleichgesetzt werden darf.

c) Über die Konstitution des Chlorophylls.

Die Anordnung der Seitenketten ist im Prinzip die gleiche wie im Hämin (20, 25, 39), so daß ein genetischer Zusammenhang gesichert erscheint. Die Unterschiede sind jedoch immerhin beträchtlich: hier Mg in komplexer Bindung, dort Fe; Chlorophyll eine neutrale Substanz, Methyl- und Phytylester, Hämin eine Säure, die zwei Vinylgruppen trägt und an einen Eiweißkörper gekettet ist.

Die natürlichen Porphyrine Koproporphyrin (17) und Uroporphyrin (15a) unterscheiden sich durch die Anordnung der Seitenketten am Porphinkern von Chlorophyll und Hämin, während Koproporphyrin III (27, 50) dem Hämin nahesteht.

Das Chlorophyll aller Pflanzen hat sich bisher als identisch erwiesen, über seine biologische und physiologische Bedeutung vgl. (1, 4, 61, 68a, 76, 77, 78, 79).

G. Methoden von Nachweis und Bestimmung.

Für alle geschilderten Arbeitsmethoden gilt das Folgende: Ihre erfolgreiche Anwendung ist schwierig und setzt eine ganz erhebliche Übung voraus, die nur durch sorgfältiges Nacharbeiten genau bekannter Reaktionen erworben werden kann. Es ist aussichtslos ohne Einarbeitung in die Methodik Probleme des Chlorophyllgebietes zu bearbeiten.

Die Schilderung der Methoden kann hier nur in knappster Form das Wesentlichste bringen, als Quellen dienen hauptsächlich die Veröffentlichungen von WILLSTÄTTER und STOLL (80) sowie H. FISCHER, unter Berücksichtigung unveröffentlichter Beobachtungen.

a) Spektroskopie.

Das wichtigste Hilfsmittel der Chlorophyllchemie ist das Spektroskop. Es ist unerläßlich, alle Farbstoffe durch genaue spektroskopische Messung ihrer *Absorptionsbanden* zu charakterisieren. Bisher liegen nur qualitative Messungen vor. Man bedient sich am zweckmäßigsten eines Gitterspektroskopes mit nicht zu großer Dispersion, das Å-Einheiten jedoch abzulesen gestattet und unbedingt mit Vergleichsprisma zum Übereinanderprojizieren zweier Spektren zwecks genauer Vergleiche ausgerüstet sein sollte (ZEISS). Gemessen werden die Mitten der Absorptionsstreifen und ihre seitliche Begrenzung (die natürlich von der Konzentration der Lösung abhängt), bei scharfen breiten Banden empfiehlt es sich die Mitten zu errechnen, Absorptionsbanden ungleichmäßiger Intensität werden durch entsprechende Schreibweise (s. S. 1377) gekennzeichnet. Wenn es sich nur um Vergleiche handelt, werden vielfach nur die optischen Schwerpunkte der Streifen angegeben. Sehr wesentlich ist noch die Angabe der Streifenintensitäten, die in der geschätzten Reihenfolge wiedergegeben werden (und den wirklichen Absorptionskoeffizienten durchaus nicht entsprechen müssen). Dadurch wird besonders das Vergleichen von Messungen verschiedener Autoren erleichtert, wenn z. B. infolge von Konzentrationsunterschieden die schwächeren Streifen gemessen oder vernachlässigt sind.

In allen neutralen Lösungsmitteln und in Pyridin sind die Spektren der Chlorophyllderivate sich sehr ähnlich, zur Messung am geeignetsten ist Äther, da alle Spektren sich darin durch besondere Schärfe auszeichnen. Die Herstellung von Lösungen bestimmter Konzentration ist mit Äther nicht leicht, da die reinen krystallisierten Substanzen mit bloßem Äther nur in den seltensten Fällen genügend in Lösung gehen und auf Umwegen hergestellt werden müssen. Man löst z. B. in starker Salzsäure und treibt den Farbstoff durch Verdünnen oder teilweises Neutralisieren in Äther, oder durch Ansäuern alkalischer Lösungen; oder man löst in Pyridin, verdünnt mit Äther und entfernt das Pyridin

durch Auswaschen mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure. Die zum Messen geeignetste Konzentration lernt man beim Arbeiten schnell kennen. Bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen muß beachtet werden, daß selbst neutrale Lösungsmittel merkliche Spektralverschiebungen hervorrufen können, so wird z. B. das Spektrum des Phylloerythrins in Äther durch wenig Chloroform (mit dem es eine recht beständige Molekülverbindung eingeht) um mehrere mμ verschoben. Die Spektren in wäßrigen Alkalien sind ähnlich, aber weniger scharf, um reproduzierbare Werte zu erhalten, müssen genau definierte Bedingungen eingehalten werden, zweckmäßig Lösen der krystallisierten Substanz in n/10-Lauge (nicht Ausziehen aus Äther). Ganz anders sind dagegen die Spektren der magnesiumfreien Derivate in Säuren. Die Messung geschieht in Salzsäure bekannter Konzentration, die Lage der Streifen ändert sich etwas bei Änderung der Säurekonzentration.

Alle Operationen an Lösungen von Chlorophyllderivaten werden mit dem Taschenspektroskop (Prismenspektroskop) einer ständigen Kontrolle unterworfen. Bei einiger Übung kann man den Spektralcharakter damit sehr gut beurteilen, Änderungen feststellen, das Vorliegen von Gemischen erkennen.

Zur Illustrierung der Messungen sind zeichnerische Darstellungen in Gebrauch; Spektrophotogramme sind natürlich objektiver, besonders wenn man Übereinstimmungen oder Verschiedenheiten zeigen will, man muß jedoch beachten, daß alle Chlorophyllderivate lichtempfindlich sind und bei der notwendigen langen und intensiven Belichtung nicht selten ihr Absorptionsspektrum ändern. Bei quantitativer Auswertung von Photogrammen wird man unbedingt orientierende Versuche in dieser Richtung machen müssen. WILLSTÄTTER (98) hat spektroskopische Messungen verschiedener Schichtdicken von Lösungen bekannten Gehaltes gemacht, von TREIBS und WIEDEMANN (72) wird vorgeschlagen, die Minima der Absorption in konzentrierter Pyridinlösung zur Charakteristik heranzuziehen.

Die Absorption des Chlorophylls im Ultraviolett (48) scheint wenig bemerkenswert zu sein, im Ultrarot treten dagegen nach STAIR und COBLENTZ (69) zahlreiche Banden auf. FISCHER und SCHORMÜLLER [23] finden starke Änderungen der Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei einer Reihe von Chlorophyllderivaten haben CONANT und KAMERLING die Spektren bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen (10) und als charakteristisch das Schärferwerden der Banden gefunden.

Sehr auffällig ist die starke *Fluorescenz* vieler Chlorophyllderivate. Die genaue Untersuchung der charakteristischen Fluorescenzspektren von Porphyrinen ist in letzter Zeit in Angriff genommen worden. Sie erfordert umfangreiche und kostspielige Apparaturen. Zum Aufsuchen und Erkennen sehr geringer Mengen von Chlorophyllderivaten und Porphyrinen ist die Fluorescenz wertvoll (54). Nach DHÉRÉ (13) zeigen die Porphyrine in Pyridin 4 Fluorescenzbanden, das stärkste im Rot. Die Fluorescenz der Porphyrine durchläuft nach FINK (14) am isoelektrischen Punkt ein Minimum. Es sei noch auf die Monographien von ELPHÈGE BOIS (2) und MAX BORST und HANS KÖNIGSDÖRFFER (3) verwiesen.

b) Spektrophotometrie, Colorimetrie.

Zur genauen Festlegung der Gesamtabsorption oder zur Gehaltsbestimmung von Lösungen kann die Spektrophotometrie herangezogen werden. In neuerer Zeit sind allerdings mit Chlorophyllderivaten keinerlei Messungen gemacht worden, wohl aber mit Hämin und davon abgeleiteten Porphyrinen, auf die daher verwiesen sei (49, 70, 75).

Drei Methoden kommen in Betracht, direkte Messung mit Spektrophotometer (MARTENS und GRÜNBAUM [59]) oder photographische Messung nach der

Methode von SCHEIBE (66, 67, 68), die auch Untersuchung des Ultraviolett erlaubt, die hier aber noch nicht angewandt worden ist. Die exakteste Methode ist die lichtelektrische nach POHL (64).

Von colorimetrischen Methoden hat WILLSTÄTTER reichlich Gebrauch gemacht, besonders zu Gehaltsbestimmungen von Präparaten und zur vergleichenden Untersuchung des Chlorophyllgehaltes verschiedener Pflanzen.

Voraussetzung ist die Reinherstellung der Substanz (das gilt auch für die Spektrophotometrie) zum Vergleich. Da Chlorophyll in Substanz schwer zu bereiten ist, hat WILLSTÄTTER häufig das gut krystallisierte Äthylchlorophyllid verwendet unter Berücksichtigung der Molekulargewichte, 0,0500 g Phytylchlorophyllid ist 0,0362 g Äthylchlorophyllid farbäquivalent. SJÖBERG verwendet ein künstliches Farbstoffgemisch als colorimetrischen Standard (68a). Sehr geeignet zur Messung sind die nach dem DUBOSCQ-Prinzip arbeitenden neuen Colorimeter von Leitz, die Messungen mit minimalen Farbstoffmengen zulassen. Die Messungen haben mit sehr verdünnten Lösungen zu erfolgen, besonders wenn kleine Abweichungen der Farbnuancen vorliegen. (Die neuesten Instrumente von Leitz und Zeiß gestatten Absolutmessungen ohne Standard, womit die Anwendung der Colorimetrie eine gewaltige Erleichterung erfahren wird.)

c) Entmischungsmethode.

Die von STOKES zuerst angegebene, von SORBY, KRAUS und WILLSTÄTTER weiter entwickelte Methode beruht auf der Verteilung von Farbstoffen oder von Farbstoff und Begleitsubstanzen zwischen nicht mischbaren oder gegenseitig begrenzt mischbaren, indifferenten Lösungsmitteln nach Maßgabe der Löslichkeiten. Vor allem gebraucht ist die Kombination Petroläther-wasserhaltiger Methylalkohol, weitere Kombinationen sind: Ligroin, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff einerseits — auch Mischungen davon —, andererseits wäßriger Methyl- oder Äthylalkohol. Mit dieser Methode wurde reines Chlorophyll erhalten und dann gelangt die Trennung in die beiden Komponenten. Ein Ausführungsbeispiel wird S. 1356 gegeben. Sehr wesentlich ist die genaue Angabe des Wassergehaltes und aller Volumenverhältnisse und der Farbstoffkonzentration (vgl. S. 1239, Abschnitt Carotinoide).

d) Chromatographische Adsorptionsanalyse.

Ausbaufähig ist vielleicht noch die Methode der *chromatographischen Adsorptionsanalyse* von TSWETT (74). Sie beruht auf der verschieden starken Adsorbierbarkeit der einzelnen Farbstoffe eines Gemisches an pulverförmige Substanzen aus Lösungen, z. B. bei der Filtration einer Petrolätherlösung durch eine Säule von Calciumcarbonat (vgl. S. 1239, Abschnitt Carotinoide).

e) Salzsäurefraktionierung.

Daß man Chlorophyllderivate mit Salzsäure aus Äther ausziehen kann, ist bereits von den älteren Autoren mehrfach erwähnt worden. WILLSTÄTTER erkannte dann die ungewöhnlich starke Änderung des Verteilungsverhältnisses zwischen Äther und Salzsäure verschiedener Konzentration. Diese Eigenschaft wurde von WILLSTÄTTER und MIEG (82) zur Methode der Salzsäurefraktionierung ausgenutzt. Aus ätherischer Lösung nimmt beispielsweise

$^1/_2$proz. Salzsäure Spuren von Chlorin e auf,
3 proz. Salzsäure nimmt reichlich auf (Salzsäurezahl),
5 proz. Salzsäure nimmt fast alles auf,
6 proz. Salzsäure nimmt Spuren von Rhodin g auf,
9 proz. Salzsäure nimmt reichlich auf (Salzsäurezahl).
11 proz. Salzsäure fast quantitativ.

Als „*Salzsäurezahl*" bezeichnet WILLSTÄTTER den Prozentgehalt derjenigen Säure, die einem ihr gleichen Volumen ätherischer Lösung beim Durchschütteln ungefähr zwei Drittel der gelösten Substanz entzieht. Der Farbstoffanteil im Äther liegt als freies Porphyrin vor (4-Banden-Spektrum), der in der Salzsäure als Chlorhydrat.

Man bestimmt die Salzsäurezahl zweckmäßig mit ziemlich konzentrierter Lösung im Reagensglas, bei Identitätsbeweisen sollte man stets mit derselben Säure unter möglichst gleichen Bedingungen den direkten Vergleich durchführen.

f) Trennung von Chlorin e und Rhodin g.

Das Farbstoffgemisch aus 20 g Phäophytin (vgl. S. 1359) entsprechend theoretisch 12,5 g Farbstoff wird aus der alkalischen Lösung, nachdem das Phytol durch Ausäthern entfernt ist, durch schwaches Ansäuern in 12 l Äther getrieben. Das Chlorin e extrahiert man durch dreimaliges Ausschütteln mit im ganzen 4 l 4proz. Salzsäure, die sauren Auszüge werden mit je 1—$1^1/_2$ l Äther gewaschen, um mitgegangenes Rhodin g zu entfernen. Aus der sauren Lösung wird Chlorin e durch annäherndes Neutralisieren in Äther getrieben, der mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und stark eingeengt wird, worauf die Krystallisation erfolgt. Um aus der ätherischen Rhodinlösung die letzten Spuren von Chlorin e zu entfernen, wird mehrere Male mit 6proz. Salzsäure ausgeschüttelt, die Lösung des Rhodins ist jetzt genügend rein zur Krystallisation (durch starkes Einengen, nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen). Es kommt jedoch auch vor, daß neben Chlorin e und Rhodin g noch schwächer basische Farbstoffe vorhanden sind, was man durch Ausziehen einer Probe der ätherischen Lösung mit 11proz. Salzsäure feststellt. In diesem Falle wird das Rhodin g etwa mit 9proz. oder auch 10proz. Salzsäure ausgezogen, die sauren Extrakte mit frischem Äther gewaschen und ebenso wie beim Chlorin die Isolierung durchgeführt.

Bei den Farbstoffen der höheren Salzsäurezahlen ist es bequemer, durch passendes Verdünnen auf niedere Konzentration und Ausäthern den Farbstoff zu gewinnen. Aus den Waschäthern und den 6proz. Salzsäureauszügen können natürlich die darin enthaltenen Farbstoffgemische durch ganz analoges Fraktionieren in kleinerem Maßstab getrennt und isoliert werden.

Es ist klar, daß diese Vorgänge dem Massenwirkungsgesetz gehorchen (exakte Messungen in dieser Richtung sind allerdings noch nicht gemacht), Volumen- und Konzentrationsverhältnisse müssen also passend eingehalten werden. Die Löslichkeiten in Äther sind nun bei fast allen Chlorophyllderivaten ziemlich gering, im angeführten Beispiel, praktisch etwa 1 g im Liter ist die Löslichkeit noch als gut zu bezeichnen. Nicht selten lassen sich übersättigte Lösungen herstellen, die dann beim Stehen Substanz auskrystallisieren lassen; etwa amorph Ausgefallenes geht häufig beim bloßen Schütteln mit frischem Äther wieder in Lösung. Sehr häufig fallen während der Fraktionierung Flocken aus, die sich angenehmerweise an der Trennungsschicht zu sammeln pflegen, so daß man sie leicht absondern kann, sie sind stets zu untersuchen, durch Lösen in starker Salzsäure oder in Alkali und in Äther zu treiben, fällt wieder alles *amorph* aus, so handelt es sich um verdorbenes Material, das verworfen wird. Man arbeitet möglichst konzentriert, um aus sehr verdünnter Lösung einen Farbstoff mit wenig Säure herauszuholen, ist unverhältnismäßig starke Säure erforderlich (umgekehrt geht aus sehr konzentrierter Lösung auch in verhältnismäßig schwache Säure bereits Farbstoff), was besonders zu beachten ist, wenn man eine kleine Menge stärker Basisches aus einem Präparat entfernen will. Porphyrinlösungen in Salzsäure, die sehr viel Farbstoff enthalten, geben an Äther davon ab, selbst wenn die Salzsäurekonzentration sehr viel höher ist als der Salzsäurezahl entspricht.

In sinngemäßer Änderung der Säurekonzentration und Menge wird nun stets verfahren. Zur Salzsäurefraktionierung lassen sich nach H. FISCHER auch die gebräuchlichen Flüssigkeitsextraktionsapparate verwenden, besonders

wirksam ist der Apparat von Dr. F. W. NEUMANN[1]. Man kann auch sehr viel kompliziertere Gemische auflösen, wenn nur die basischen Eigenschaften genügend differieren. Viel schwieriger und langwieriger wird die Trennung bei geringerem Unterschiede der Salzsäurezahlen, etwa bei Rhodoporphyrin und Verdoporphyrin, mit den Salzsäurezahlen 4 und 6. Hier muß man den stärker basischen Farbstoff (Rhodoporphyrin) mit möglichst schwacher Salzsäure, höchstens 4%, ausziehen, den Auszug mehrfach mit Äther waschen und zum Schluß mit 5proz. Salzsäure öfters ausziehen um alles Rhodoporphyrin zu entfernen. In derartigen Fällen wird die Mittelfraktion besonders groß, man wiederholt die ganze Operation nach den Prinzipien der fraktionierten Destillation und Krystallisation. Rhodoporphyrin und Verdoporphyrin lassen sich spektroskopisch bequem unterscheiden und auch nebeneinander erkennen, so daß der Fortschritt der Trennungsoperation leicht zu verfolgen ist. Die Trennung spektroskopisch nicht unterscheidbarer Farbstoffe ist im Falle geringer Basizitätsunterschiede eine sehr schwere Aufgabe. Eine Reinheitsprobe ist folgende: man zerlegt mit passender Salzsäure den Farbstoff in mindestens drei Fraktionen, Anfangs- und Endfraktion werden vergleichend auf Salzsäurezahl und andere Eigenschaften untersucht.

Als genauere Konstante verwenden WILLSTÄTTER und STOLL die Verteilungszahl (80). Die Verteilungszahl ist der Bruchteil einer Substanz in Prozenten, der aus Salzsäure bestimmter Konzentration aus ätherischer Lösung übergeht, 3 mg Substanz in 1 l Äther, 100 cm^3 Salzsäure.

Die Messung wird colorimetrisch durchgeführt.

Derartiges Verhalten gegen Salzsäure (entsprechend ihrer Stärke auch gegen andere Säuren) zeigen alle Mg-freien Chlorophyllderivate. Die Komplexsalze dagegen entwickeln keine basischen Eigenschaften, sie werden aus Äther nicht durch Säuren aufgenommen, die empfindlicheren jedoch (Mg, Zn) durch stärkere Säuren zerlegt.

g) Trennung mit Chloroform-Salzsäure.

Äußere Ähnlichkeit mit der Salzsäurefraktionierung besitzt eine Methode, die in einigen Fällen gute Dienste bei der Trennung von Blutfarbstoffporphyrinen und synthetischen Porphyrinen getan hat. Sie beruht auf der Eigenschaft einiger Porphyrine aus salzsaurer Lösung als *Chlorhydrat* in Chloroform zu gehen. Das Verteilungsverhältnis ist auch hier stark von der Salzsäurekonzentration abhängig, so daß ganz ähnliche Trennungen wie bei der Salzsäurefraktionierung möglich sind.

h) Abscheidung als Chlorhydrat.

Das durch ein gut krystallisiertes, schwerlösliches Chlorhydrat ausgezeichnete Rhodoporphyrin läßt sich aus Gemischen aus verdünnter Salzsäure ziemlich rein abscheiden.

i) Abscheidung als schwerlösliches Natronsalz.

Ebenso wie Mesoporphyrin bilden auch viele Chlorophyllderivate in Natronlauge schwerlösliche Na-Salze, was zur Abtrennung ausgenutzt werden kann (47).

k) Trennung auf Grund der verschiedenen sauren Eigenschaften.

Die Säurestärke der Chlorophyllderivate (und der Porphyrine ganz allgemein) sowie ihrer Komplexsalze, wofür die p_H-Zahl (s. S. 1377) ein Maß abgibt, hängt vornehmlich ab von der Zahl der Carboxylgruppen. Ganz schwaches

[1] Hergestellt von Wilh. K. Heinz, Stützerbach, Thür.

Alkali, zweckmäßig verwendet man Pufferlösungen oder sehr verdünnte Ammoniaklösungen, nimmt zunächst die Farbstoffe mit mehreren Carboxylgruppen aus ätherischer Lösung auf, während die mit weniger Carboxylgruppen stärkeres Alkali erfordern. Aus den wenigen vorliegenden exakten Messungen ergibt sich, daß aus Äther die Tricarbonsäuren durch Puffer vom p_H 6—7 (!), die Dicarbonsäuren durch 7—8 und die Monocarbonsäuren durch 9—12 ausgezogen werden. Trennungen sind durchführbar; weiter ergeben sich Rückschlüsse auf die Zahl der Carboxylgruppen.

l) Allgemeine Vorsichtsmaßregeln beim präparativen Arbeiten mit Chlorophyllfarbstoffen.

Äther bildet beim Stehen durch Autoxydation stets Peroxyd, das auf alle Chlorophyllfarbstoffe verändernd einwirkt. Lange aufbewahrter Äther, besonders wieder zurückgewonnener, kann soviel davon enthalten, daß in kurzer Zeit viel Farbstoff zerstört wird. Geprüft wird mit angesäuertem Jodkali. Zur Zerstörung der Peroxyde kann man einige katalytisch wirkende Ferrosulfatkrystalle in die Vorratsflasche geben, Permanganatlösung ist auch recht wirksam zur Entfernung.

Bei allen Arbeiten (besonders bei Belichtung in Pyridin) treten geringe Mengen an Zersetzungsprodukten auf, die sich durch intensive Streifen im Rot, bei 650 mμ verraten, jedoch wenig stören, da sie bei der Salzsäurefraktionierung infolge ihrer schwachen Basizität zurückbleiben und beim Umkrystallisieren in die Mutterlauge gehen. Viel unangenehmer sind die sich fast immer in geringer Menge bildenden Komplexsalze, die von Schwermetallspuren der Reagenzien herrühren und sich bei der Analyse als geringer Aschengehalt verraten. Ihre Entfernung gelingt fast nur durch Salzsäurefraktionierung, der Komplex geht aus dem Äther nicht in Salzsäure. Weiter werden bei der Analyse oft Spuren von Halogen gefunden; da alle Chlorophyllfarbstoffe leicht halogeniert werden, wird aus dem Lösungsmittel Halogen aufgenommen, wahrscheinlich unter der Mitwirkung des Lichtes. Alle Chlorophyllfarbstoffe sind photo-oxydabel, vor allem in Pyridin, Chloroform und Aceton, und daher vor Licht tunlichst zu schützen. Zur Reinigung verhilft auch hier die Salzsäurefraktionierung, die Halogenderivate gehen zwar auch in Salzsäure, ihre Salzsäurezahlen liegen jedoch viel höher als die der betreffenden halogenfreien Farbstoffe, so daß die Abtrennung leicht gelingt.

Analysensubstanzen werden aus den aufgeführten Gründen nach Möglichkeit über Äther-Salzsäure gereinigt. Die dafür benötigten Lösungsmittel sollten unbedingt gereinigt, zum mindesten destilliert werden, das gilt vor allem für Pyridin, Eisessig, Chloroform. Die analytischen Schwierigkeiten sind bei allen Chlorophyllderivaten groß, es bedarf einer sehr eingehenden Reinigung, um stimmende Analysenzahlen zu erhalten. Vgl. S. 1359 unten.

H. Charakterisierung von Chlorophyllderivaten.

a) Farbe und Spektrum.

Die Spektren von Chlorophyll und seinen Derivaten lassen sich in verschiedene „Typen“ einteilen, entsprechend den Gruppen der Abbauprodukte. Jeder Spektraltype kommen charakteristische Farben der Lösungen zu, die der Gruppe den Namen gegeben haben (vgl. die Tabelle S. 1366).

Gruppe der *Chlorophyllide* und *Chlorophylline.*

Das sind die Chlorophylle a und b, außerdem die Mg-Komplexsalze der dem Chlorophyll noch nahestehenden Derivate und der Chlorine und Rhodine. Die

Gruppe läßt sich unterteilen nach den Abkömmlingen von Chlorophyll a und b; es dominiert ein intensives Band im Rot, Nebenstreifen sind über das ganze sichtbare Spektrum verteilt; die Farben der Lösungen sind lebhaft grün, a- und b-Reihe blaugrün bzw. gelbgrün, in Durchsicht rot, außerdem besteht starke rote Fluorescenz.

Gruppe der *Chlorine*.

Vom Chlorophyll a abgeleitete mehr dumpfgrüne Mg-freie Farbstoffe mit mehr oder weniger starker roter Fluorescenz. Charakteristisch sind zwei starke Banden im Rot und Blaugrün (unter Banden werden breitere Streifen verstanden), ein schwächerer Streifen im Orange und zwei im Grün. Dazu gehören die Phäophorbide der a-Reihe.

Gruppe der *Rhodine*.

Vom Chlorophyll b abgeleitete Mg-freie Farbstoffe, deren Lösungen je nach Konzentration und Beleuchtung weinrot bis gelb erscheinen, mit roter Fluorescenz. Sie besitzen ein intensives Band im Rot, drei weniger ausgeprägte im Orange, Gelbgrün und Grün. Hierher rechnen die Phäophorbide der b-Reihe.

Gruppe der *Porphyrine*.

Sie besitzen rote bis bräunlichrote Lösungen mit 4-Bandenspektrum und lebhaft roter Fluoreszenz; die Intensitäten sind bei den verschiedenen Chlorophyllporphyrinen (im Gegensatz zu Blutfarbstoffporphyrinen) sehr verschieden, außerdem sind noch Nebenstreifen vorhanden. Die Hauptbanden haben vielfach Feinstruktur.

Gruppe der *Purpurine*.

Die Lösungen der Purpurine haben eine rotstichige Sepiafarbe und tingieren nach Oliv (nach OSTWALDS Farbenatlas i g 04 16 75—29 16 75, je nach der Konzentration), sie fluorescieren rot. Der I., sehr intensive Streifen des 4-Banden-Spektrums liegt sehr weit im äußersten Rot.

Spektren der *Metallkomplexsalze*.

Dazu zählen auch die oben für sich behandelten Chlorophyllide. Alle Chlorophyllfarbstoffe sind imstande, Metallkomplexsalze zu bilden, deren Spektren im wesentlichen aus zwei Banden, in einigen Fällen auch schwachen Nebenstreifen bestehen. Auch hier lassen sich Typen entsprechend Chlorin, Rhodin, Porphyrin feststellen, andererseits erzeugen die einzelnen Metalle ihre spektralen Eigenheiten. Die Mg und Zn-Komplexe fluorescieren äußerst intensiv rot, die übrigen wenig oder nicht. Ebenso wie in der Blutfarbstoffreihe nehmen die Eisenkomplexe auch hier eine Sonderstellung ein, die durch den Valenzwechsel des komplexen Eisens bedingt ist. Man kann auch hier Spektren in indifferenten Lösungsmitteln, „Hämatinspektren" im alkalischen Medium, und „Hämochromogenspektren" unterscheiden. Letztere sind die charakteristischen, sie werden am besten in Pyridin mit wenig Hydrazinhydrat erzeugt und sind sofort zu messen, da sie in Gegenwart von überschüssigem Hydrazin sehr unbeständig gegen Luftsauerstoff sind.

Saure Spektren.

Die sauren Spektren, meist in Salzsäure anzugebender Konzentration gemessen, von Chlorinen und Rhodinen sind nicht sehr stark verschieden, ein intensives Band im Rot und drei bzw. zwei Nebenstreifen. Ganz ähnlich sind die der Purpurine. Saure Porphyrinspektren weisen drei Banden sehr ungleicher Intensität auf, das kurzwelligste Hauptband im Grün dominiert. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit Komplexsalzspektren.

Die Farben der sauren Lösungen, die lebhaft rote Fluorescenz besitzen, sind bei Chlorinen, Rhodinen und Purpurinen vorwiegend grün, einige blau; bei Porphyrinen meist violettstichig rot, zum Teil auch grün und blau. Sie sind sehr stark abhängig von Konzentration, Schichtdicke und Beleuchtung.

Über saure Spektren der Monosalzstufe von Porphyrinen, wozu auch ein Teil der Spektren in Eisessig gehört (vgl. [71]).

Abb. 61.

Innerhalb dieser Spektralgruppen gibt es starke Differenzen, doch bleibt der Typ immer deutlich erkennbar. Wo verschiedene Porphyrine voneinander spektroskopisch abweichen, zeigen auch stets ihre Komplexsalze und Chlorhydrate ähnliche Unterschiede, das gleiche gilt für Chlorine und Rhodine.

Spektren von Chlorophyll in kolloidalem Zustand (81), die Spektren feinverteilter Chlorophyllfarbstoffe sind dem Typ nach gleich, doch sind die Absorptionsstreifen verglichen, mit denen in Lösung rotwärts verschoben; das gilt auch für die Spektren pulverförmiger Porphyrine (Pulverspektren) (71).

Die Spektraltafel bringt die wichtigsten Spektren in schematischer Darstellung. 1—3 sind nach Spektrophotogrammen von WILLSTÄTTER gezeichnet.

1. Spektrum eines Holunderblattes.

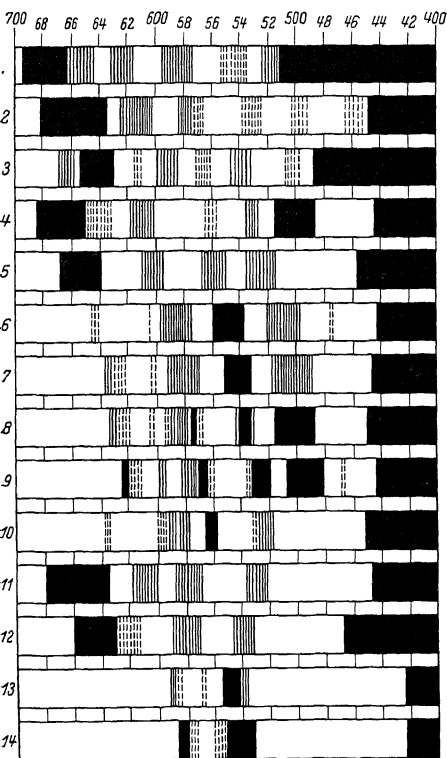
2. Chlorophyll a in Äther: I. 680—637 ... 625; II. 625—600; III. 586—564; IV. 539—523; V. 504—489; VI. 471—468 ... Endabsorption.

3. Chlorophyll b im Äther: I. II. 673—625; III. 615—609; IV. 600—583; V. 571—559; VI. 547—530; VII. 506—500; VIII. ... Endabsorption 483.

4. Phytochlorin e in Äther: I. 682,0—648,3 ... 630; II. 617,0—601,0; III. 562,0—557,0;
665,8 610,3 559,5
IV 536,5—627,5; V. 512,5—487,0; Endabsorption 436. Intensitäten I, V; IV, II, III.
532,0 499,0

5. Phytorhodin g in Äther: I. 667,0—640,5; II. 607,5—592,0; III. 573,0—550,0;
653,5 599,0 562,5
IV. 536,0—515,5; Endabsorption 457. Intensitäten I; IV, II, III.
525,0

Phäophytin a, Methylphäophorbid und Phäophorbid a sind spektroskopisch mit Chlorin e fast identisch, die entsprechenden Derivate der b-Reihe mit Rhodin g.

6. Verdoporphyrin in Äther: I. 645,0—640,5; II. 605; III. 595,0—574; IV. 559—537;
642,8 584 548
V. 521,5—497; VI. 480; Endabsorption 443. Intensitäten IV, III, V; I; VI, II.
509,5

7. Rhodoporphyrin in Äther: I. $\underbrace{637\text{—}631{,}5}_{634}$ ... 621,5; II. 601,5; III. $\underbrace{592\text{—}571}_{581}$ ... 564; IV. $\underbrace{551{,}5\text{—}532{,}5}_{542}$; V. $\underbrace{518{,}0\text{—}487}_{502{,}5}$; VI. 476; Endabsorption 440. Intensitäten IV, V, III; I; VI, II.

8. Phylloporphyrin in Äther: I. $\underbrace{633{,}4\text{—}628{,}8}_{630{,}7}$ ... 618,4; II. $\underbrace{605{,}5\text{—}602{,}6}_{604{,}0}$; III. 595,7 ... $\underbrace{577{,}6\text{—}572{,}1}_{574{,}9}$ ... 564,2; IV. $\underbrace{542{,}7\text{—}529{,}4}_{536{,}0}$; V. $\underbrace{516{,}1\text{—}485{,}5}_{500{,}5}$; Endabsorption 449. Intensitäten V, III, IV, I; II.

Phylloätioporphyrin ist spektroskopisch identisch.

9. Pyrroporphyrin in Äther: I. $\underbrace{625{,}0\text{—}619{,}6}_{622{,}5}$ ... 610,1; II. $\underbrace{598{,}5\text{—}594{,}6}_{596{,}2}$; III. 582,0 ... $\underbrace{570{,}0\text{—}563{,}3}_{567{,}6}$ ... 557,6; IV. 537,0 ... $\underbrace{532{,}4\text{—}519{,}1}_{526{,}2}$; V. $\underbrace{507{,}2\text{—}480{,}8}_{493{,}1}$; VI. 468,5; Endabsorption 443. Intensitäten V, IV, I, III; II, VI.

Pyrroätioporphyrin ist spektroskopisch identisch.

10. Phäoporphyrin a_5 in pyridinhaltigem Äther: I. $\underbrace{638{,}1\text{—}634{,}9}_{636{,}5}$; II. 599,7 ... $\underbrace{592{,}2\text{—}587{,}1}_{589{,}6}\underbrace{\text{—}579{,}2}_{583{,}2}$; III. $\underbrace{568{,}8\text{—}558{,}4}_{563{,}6}$; IV. 532,7 ... $\underbrace{527{,}2\text{—}518{,}2}_{522{,}7}$; Endabsorption 450. Intensitäten III; II, IV, I.

11. Phytochlorin e in 4proz. HCl: I. $\underbrace{680\text{—}636}_{658}$; II. $\underbrace{618\text{—}600}_{609}$; III. $\underbrace{588\text{—}577}_{583{,}5}$; IV. $\underbrace{537\text{—}521}_{529}$; Endabsorption 446. Intensitäten I, IV, II, III.

12. Phytorhodin g in 10proz. HCl: I. $\underbrace{660\text{—}628}_{643}$ ... 612; II. $\underbrace{591\text{—}569}_{579}$; III. $\underbrace{545\text{—}529}_{537}$; Endabsorption 468. Intensitäten I; II, III.

13. Pyrroporphyrin in 3proz. HCl: I. $\underbrace{593{,}2\text{—}588{,}2}_{590{,}2}$ ... 582,4; II. 568,5; III. $\underbrace{555{,}6\text{—}541{,}4}_{548{,}0}$ ... 535,2; Endabsorption 423. Intensitäten III; I; II.

14. Pyrrophyllin in Äther: I. $\underbrace{585{,}7\text{—}580{,}1}_{582{,}9}$ ... 572,6; II. 560,0 ... $\underbrace{551{,}0\text{—}532{,}3}_{540{,}7}$; Endabsorption 422. Intensitäten I, II.

b) Salzsäurezahl und Verteilungszahl.

Darüber ist das Nötige im vorigen Abschnitt gesagt worden.

c) p_H-Zahl.

Ähnlich den basischen Eigenschaften hat WILLSTÄTTER auch die sauren Eigenschaften, das Verhalten ätherischer Lösungen von Chlorophyllabkömmlingen gegen Alkalien zur Charakterisierung und Trennung herangezogen.

Durch Verwendung von Puffern, da es sich fast nur um sehr schwache Alkalien handelt, ist die Methode von TREIBS und WIEDEMANN (17) noch verfeinert worden. Es zeigen sich auch hier sehr charakteristische Eigenheiten, die durch die p_H-Zahl, deren Definition der der Salzsäurezahl nachgebildet ist, ausgedrückt werden. Überraschenderweise liegen die p_H-Zahlen zum Teil unter 7,0, d. h. selbst aus schwach saurer Lösung (auch mit destilliertem Wasser im Falle von Chlorine und Rhodin g) wird Farbstoff aus Äther ausgezogen. Da auch Komplexsalze, soweit sie Säuren sind, herangezogen werden können, ist der Anwendungsbereich der Methode noch großer Ausdehnung fähig.

d) Esterschmelzpunkte.

Besonders wichtig zur Identifizierung sind die Ester, die charakteristische Schmelzpunkte besitzen.

Die Methylester werden durch Übergießen mit methylalkoholischer Salzsäure und mehrstündigem Stehen in der Kälte oder, wenn keine Zersetzung zu befürchten ist, durch Kochen unter Rückfluß erhalten; man nimmt mit Chloroform auf, schüttelt mit Sodalösung durch und erhält nach dem Trocknen der Lösung mit Kaliumcarbonat, Einengen und Versetzen mit heißem Methylalkohol die Krystallisation. Leicht gelingt auch die Veresterung mittels Diazomethan, sie ist besonders wichtig bei den gegen Salzsäure unbeständigen Derivaten, vor allem den Chlorinen und Rhodinen. Als Lösungsmittel geeignet sind Äther, Methylalkohol, Aceton und Pyridin, die Esterbildung erfolgt meist sehr rasch.

e) Krystallformen.

Diese sind oft recht charakteristisch. Unreine Substanzen oder Gemische zeigen meist keine gut ausgebildeten Krystalle, doch bieten selbst schöne Einzelkrystalle keine absolute Gewähr für Einheitlichkeit, es sind Mischkrystalle beobachtet worden.

f) Löslichkeit.

Die Löslichkeiten nehmen bei steigender Reinheit von Chlorophyllderivaten ganz gewaltig ab.

g) Metallkomplexsalze.

Die Magnesiumkomplexe einer Reihe von Derivaten entstehen beim direkten Abbau von Chlorophyll mit Alkalien, sie sind aber auf diesem Weg nicht rein zu erhalten. Sie entstehen nach Willstätter aus den magnesiumfreien Farbstoffen mittels Grignardscher Verbindungen (102), dabei ist aber mit weiterer Einwirkung des Reagenses auf den Farbstoff zu rechnen (18), weiter unter der Einwirkung von MgO und alkoholischem Kali, nach H. Fischer und Filser mit MgBr in Pyridin (47a). Man krystallisiert am besten aus reinem Äther.

Die Zink- und Kupferkomplexe stellt man in Eisessig durch Erhitzen dar, das Porphyrin wird mit etwas Pyridin in Lösung gebracht, im Fall von Estern kann auch in Chloroform-Methylalkohol gearbeitet werden. Zur Gewinnung der Eisenkomplexe, „Hämine", gibt man zur Porphyrinlösung in Pyridin, auch in wenig verdünntem Alkali, eine heiße Lösung von Ferroacetat in Eisessig, durch Auflösen von Eisenpulver erhalten, und erhitzt bis zum Farbumschlag, man setzt etwas NaCl-Lösung zu, die das Cl-Atom am Eisen liefert.

Die Komplexe besitzen sehr verschiedene Stabilität. Die Phylline sind sehr zersetzlich, sie werden durch verdünnte Säuren rasch zerlegt, die Zinksalze benötigen stärkere Säure, Kupfer- und Eisensalze benötigen konzentrierte Schwefelsäure oder Bromwasserstoff-Eisessig, die Eisensalze zerfallen viel leichter, wenn man den dreiwertigen Komplex zum zweiwertigen reduziert, was am bequemsten mit Ferrosalz in Eisessig geschieht, wenig Salzsäure bewirkt jetzt die Spaltung.

Literatur.

Alle wichtigeren Arbeiten der älteren Literatur finden sich in 56 und 80, hier werden nur die methodisch bedeutenden Arbeiten aufgeführt, aus neuerer Zeit sind alle chemisch in Betracht kommenden Arbeiten aufgezählt.

(*1*) Ahmed, M. R.: Versuche über Beziehung zwischen Blattgrüngehalt und Stofferzeugung einiger Kulturpflanzen. Chem. Zentralblatt **1931 II**, 727.

(*2*) Bois, Elphège: Recherches spectrochimiques sur quelques Porphyrines animales. Fribourg, Suisse 1927. — (*3*) Borst, M. und Königsdörffer, H.: Untersuchungen über

Porphyrie. Leipzig: S. Hirzel 1929. — (*4*) Bürgi, E.: Das Chlorophyll als Wachstumsstoff A. Klin. Wschr. **10**, 1313 (1931).

(*5*) Conant, J. B. and Hyde, J. F.: The thermal Decomposition of the Magnesium-free Compounts. Amer. chem. Soc. **51**, 3668 (1929). — (*6*) Conant, J. B. and Hyde, J. F.: Reduction and Catalatic Hydrogenation. Amer. chem. Soc. **52**, 1283 (1930). — (*7*) Conant, J. B. and Moyer, W. W.: Products of the Phase Test. Amer chem. Soc. **52**, 3013 (1930). — (*8*) Conant, J. B., Hyde, J. F., Moyer, W. W. and Dietz, E. M.: The Degradation of Chlorophyll and Allomerized Chlorophyll to Simple Chlorins. Amer. chem. Soc. **53**, 359 (1931). — (*9*) Conant, J. B., Dietz, E. M., Bailey, C. F. and Kamerling, S. E.: The Structur of Chlorophyll A. Amer. chem. Soc. **53**, 2382 (1931). — (*10*) Conant, J. B. and Kamerling, S. E.: Evidence as to Structure from Measurements of Absorption Spectra. Amer. chem. Soc. **53**, 3522 (1931). — (*11*) Conant, J. B., Dietz, E. M. and Werner, T. H.: The Structure of Chlorophyll B. Amer. chem. Soc. **53**, 4436 (1931).

(*12*) Dhéré, C. und Bois, E.: Vergleichende Untersuchung der Fluorescenz einiger natürlicher und künstlicher Porphyrine. C. r. l'Acad. des sciences **183**, 321 (1926). — (*13*) Dhéré, C.: Das Fluorescenzspektrum des Protochlorophylls. C. r. l'Acad. des sciences **192**, 1496 (1931).

(*14*) Fink, H.: Über die Koproporphyrie der Hefe. Biochem. Ztschr. **211**, 65 (1929). — (*14a*) Fischer, F. G.: Die Konstitution des Phytols. Liebigs Ann. **464**, 69 (1928). — (*14b*) Fischer, F. G. und Löwenberg, K.: Die Synthese des Phytols. Liebigs Ann. **475**, 183 (1929). — (*15*) Fischer, H.: Zur Kenntnis des Phylloerythrins. Ztschr. f. physiol. Ch. **96**, 292 (1916). — (*15a*) Fischer, H. und Hilger, J.: Ätioporphyrin aus Uroporphyrin. Ztschr. f. physiol. Ch. **140**, 224 (1924). — (*16*) Fischer, H. und Hilmer, H.: Zur Kenntnis des Phylloerythrins II. Ztschr. f. physiol. Ch. **143**, 1 (1925). — (*17*) Fischer, H. und Andersag, H.: Synthese des Kopro- und Isokoproporphyrins. Liebigs Ann. **450**, 201 (1926). — (*18*) Fischer, H. und Treibs, A.: Über Ätioporphyrine aus Blatt- und Blutfarbstoffporphyrinen. Liebigs Ann. **466**, 188 (1928). — (*19*) Fischer, H., Treibs, A. und Hellberger, H.: Über Rhodine und Verdine. Liebigs Ann. **466**, 243 (1928). — (*20*) Fischer, H. und Zeile, K.: Synthese des Hämatoporphyrins, Protoporphyrins und Hämins. Liebigs Ann. **468**, 98 (1929). — (*21*) Fischer, H., Hummel, G. und Treibs, A.: Über Acetate der Porphyrine und Hämine und über die Konstitution des Rhodoporphyrins. Liebigs Ann. **471**, 65 (1929). — (*22*) Fischer, H. und Helberger, H.: Synthese von Chlorinen. Liebigs Ann. **471**, 285 (1929). — (*23*) Fischer, H. und Schormüller, A.: Synthese dreier Pyrroporphyrine, eines Rhodoporphyrins sowie Pyrro-ätioporphyrins und Deuterporphyrins. Liebigs Ann. **473**, 211 (1929). — (*24*) Fischer, H. und Bäumler, R.: Über Phäo- und Phyllerythroporphyrine. Liebigs Ann. **474**, 65 (1929). — (*25*) Fischer, H., Weichmann, K. und Zeile, K.: Synthesen der Porphin-monopropionsäuren VI, III, I sowie Überführung von Pyrroporphyrin in Porphin-monopropionsäure III. Liebigs Ann. **475**, 241 (1929). — (*26*) Fischer, H. und Moldenhauer, O.: Über Chlorin e und davon abgeleitete Chloroporphyrine. Liebigs Ann. **476**, 54 (1930). — (*27*) Fischer, H., Platz, K. und Morgenrot, K.: Synthese von Koproporphyrin III und IV, ein Beitrag zur Kenntnis der Porphyrie. Ztschr. f. physiol. Ch. **182**, 265 (1929). — (*28*) Fischer, H. und Hess, R.: Vorkommen von Phylloerythrin in Rindergallensteinen. Ztschr. f. physiol. Ch. **187**, 133 (1930). — (*28a*) Fischer, H. und Moldenhauer, O.: Über Chlorin e und davon abgeleitete Chloroporphyrine. Liebigs Ann. **478**, 54 (1930). — (*29*) Fischer, H., Merka, A. und Plötz, E.: Verhalten von Chlorophyllderivaten gegen Jodwasserstoff-Eisessig und gegen Schwefelsäure. Liebigs Ann. **478**, 283 (1930). — (*30*) Fischer, H., Platz, K., Helberger, H. und Niemer, H.: Synthese einer Porphintripropionsäure, ihres Chlorins und Rhodins, sowie über Koprorhodin und Ätiochlorin. Liebigs Ann. **479**, 27 (1930). — (*31*) Fischer, H. und Bäumler, R.: Über Phäoporphyrine. Liebigs Ann. **480**, 197 (1930). — (*32*) Fischer, H., Berg, H. und Schormüller, A.: Synthesen der Chlorophyllporphyrine Rhodo- und Pyrroporphyrin, sowie des Pyrroätio-porphyrins. Liebigs Ann. **480**, 109 (1930). — (*33*) Fischer, H. und Hellberger, H.: Synthese eines Phylloporphyrins, Phylloätio-porphyrins und einiger Verwandten. Liebigs Ann. **480**, 235 (1930). — (*34*) Fischer, H. und Moldenhauer, O.: Über Phäoporphyrine aus Chlorin e und über Pseudophylloerythrin. Liebigs Ann. **481**, 132 (1930). — (*35*) Fischer, H., Gebhardt, H. und Rothaas, A.: Über Mesochlorin und Oxymesoporphyrine. Liebigs Ann. **482**, 1 (1930). — (*36*) Fischer, H. und Süs, O.: Überführung von Phäophorbid in Phylloerythrin. Liebigs Ann. **482**, 225 (1930). — (*37*) Fischer, H., Moldenhauer, O. und Süs, O.: Über Phyllo- und Pseudo-Phylloerythrin. Liebigs Ann. **485**, 1 (1931). — (*38*) Fischer, H., Moldenhauer, O. und Süs, O.: Zur Konstitution des Chlorophyll a. Über Phäophorbid, Methylphäophorbid und Chlorin e. Liebigs Ann. **486**, 107 (1931). — (*39*) Fischer, H., Riedl, H. J.: Überführung von Chlorophyll-pyrroporphyrin in Mesoporphyrin aus Hämin. Liebigs Ann. **486**, 178 (1931). — (*40*) Fischer, H. und Hendschel, A.: Über Phyllobombicin und den biologischen Abbau der Chlorophylle. Ztschr. f. physiol. Ch. **198**, 33 (1931). — (*41*) Fischer, H., Filser, L., Hagert, W. und Moldenhauer, O.: Über neue Entstehungsweisen der Chlorophyllporphyrine und ihre Konstitution. Liebigs Ann. **490**, 1 (1931). — (*42*) Fischer, H., Süs, O. und

Klebs, G.: Zur Kenntnis von Chlorophyll a. Liebigs Ann. **490**, 38 (1931). — (*43*) Fischer, H. und Riedmair, J.: Synthese des Desoxo-Phyllerythrins, der Grundsubstanz des Chlorophylls. Liebigs Ann. **490**, 91 (1931). — (*44*) Fischer, H. und Weichmann, H. K.: Synthesen von 6-Äthylphylloporphyrin und γ-Methylmesoporphyrin. Synthetisch-analytische Beiträge zur Kenntnis von Chloroporphyrin e_4 (Phylloporphyrin-6-carbonsäure). Liebigs Ann. **492**, 35 (1931). — (*45*) Fischer, H. und Siebel, H.: Überführung von Chlorin-e-trimethylester in Desoxypyrrophäophorbid. Liebigs Ann. **494**, 73 (1932). — (*46*) Fischer, H., Heckmaier, J. und Riedmair, J.: Überführung von Desoxy-Phylloerythrin und Phylloerythrin in Chloroporphyrin e_5 sowie über Chloroporphyrin e_4. Liebigs Ann. **494**, 86 (1932). — (*47*) Fischer, H. und Hendschel, A.: Über Phyllobombycin und Probophorbide. Ztschr. f. physiol. Ch. **206**, 255 (1932). — (*47a*) Fischer, H., Filser, L. und Plötz, E.: Über Phäoporphyrin a_6, die Allomerisation des Chlorophylls sowie über eine neue Methode der Einführung von Magnesium in Chlorophylderivate. Liebigs Ann. **495**, 1 (1932). — (*47b*) Fischer, H. und Riedmair, Jos.: Synthese des Phylloerythrins. Überführung von Phäoporphyrin a_5 in Phäoporphyrin a_7. Liebigs Ann. **497**, 181 (1932). — (*47c*) Fischer, H., Gottschaldt, W. und Klebs, G.: Über Phäopurpurin 18 und seine Identifikation mit Phyllopurpurin, über Chlorin p_6 und eine neue Darstellungsmethode für Chlorin e-trimethylester. Liebigs Ann. **498**, 194 (1932). — (*47d*) Fischer, H., Broich, F., Breitner, S. und Nüssler, L.: Über Chlorophyll b. I. Mittlg. Liebigs Ann. **498**, 228 (1932). — (*47e*) Fischer, H. und Weichmann, H. K.: Über komplexe Eisensalze von Chlorophyllporphyrinen und Pururinen. Liebigs Ann. **498**, 268 (1932). — (*47f*) Fischer, H. und Siebel, H.: Über Phäophorbid a, Chlorin e und Chorophyll a. Liebigs Ann. **499**, 84 (1932).

In den hier nicht zitierten synthetischen und analytischen Arbeiten von H. Fischer, die in Liebigs Annalen der Chemie, zum Teil auch in der Zeitschrift für physiologische Chemie niedergelegt sind, werden vielfach das Chlorophyll betreffende Probleme behandelt. Vgl. auch die zusammenfassenden Darstellungen: Fischer, H.: Neuere Methoden der Isolierung und des Nachweises von Porphyrinen. In Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. 1926. — Fischer, H. und Treibs, A.: Farbstoffe mit Pyrrolkernen. In Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Erg.-Bd. 1930. — Fischer, H.: Die Konstitution der eiweißfreien Farbestoffkomponenten und ihrer Derivate (Chlorophyll). Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Erg. Bd. Berlin: Julius Springer 1932. — Karrer, P. und Helfenstein, A.: Plant Pigments in Annual Review of Biochemistry Vol. 1. J. M. Luck. 1932 Stanford Univ. Press.

(*48*) Gulik, D. van: Über das ultraviolette Absorptionsspektrum des Chlorophylls. Ann. der Physik (5) **4**, 450 (1930).

(*49*) Hari, P.: Beiträge zur Lichtabsorption des Hämatoporphyrins II. Biochem. Ztschr. **135**, 344 (1923). — (*50*) Hijmans van den Berg: Über Porphyrin-Modifikationen. Chem. Zentralblatt **1929 II**, 2686. — (*51*) Hilpert, S., Hofmeier, H. und Wolner, A.: Über den Zustand des Chlorophylls in der Pfalnze. Ber. **64**, 2570 (1931).

(*52*) Kunz, K., Morneweg, W. und Müller, H.: Über Eisenverbindungen der Chlorophyllreihe mit blutfarbstoffähnlichen Eigenschaften. Ztschr. f. physiol. Ch. **199**, 93 (1931).

(*53*) Loebisch, W. F. und Fischler, M.: Über einen neuen Farbstoff der Rindergalle. Monatshefte f. Chemie **24**, 335 (1904). — (*54*) Lloyd, F. E.: Die fluorescierenden Farben der Pflanzen. Science **59**, 241 (1924).

(*55*) Marchlewski, L.: Über den Ursprung des Cholehämatins (Bilipurpurins). Ztschr. f. physiol. Ch. **45**, 466 (1905). — (*56*) Marchlewski, L.: Chemie der Chlorophylle. Braunschweig: Vieweg 1909. — (*57*) Marchlewski, L.: Zur Kenntnis des Phylloerythrins. Ztschr. f. physiol. Ch. **185**, 8 (1929). — (*58*) Marchlewski, L. und Szymański, A.: Untersuchungen in der Chlorophyllreihe. Chem. Zentralblatt **1930 II**, 408. — (*59*) Martens und Grünbaum: Ann. der Physik **12**, 984 (1903).

(*60*) Niemann, G.: Der Absorptionskoeffizient des Mesobilirubins und des Koproporphyrins sowie über einige Spektralerscheinungen der Porphyrine. Ztschr. f. physiol. Ch. **146**, 181 (1925). — (*61*) Negelein, E.: Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure durch grüne und mischfarbene Hämine. Biochem. Ztschr. **243**, 386 (1931). — (*62*) Noack, K. und Kiessling, W.: Zur Entstehung des Chlorophylls und seiner Beziehung zum Blutfarbstoff. Ztschr. f. physiol. Ch. **182**, 13 (1929); **193**, 97 (1930). — (*63*) Noack, K.: Zur Kenntnis der Chlorophyllbildung. Ztschr. f. angew. Ch. **44**, 93 (1931).

(*64*) Pohl, R.: Über das Absorptionsspektrum des antirachitischen Provitamins und Vitamins. Chem. Zentralblatt **1927 II**, 2921.

(*65*) Rauser-Cernoussowa, D.: Zur Methode der quantitativen Bestimmung des Chlorophylls in rezenten und fossilen Sedimenten. Chem. Zentralblatt **1930 II**, 2415. — (*66*) Rössler, G. B.: Bemerkungen zur Technik der photographischen Spektrophotometrie. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2606 (1926).

(*67*) Scheibe, G., May, F. und Fischer, G.: Versuche zur Identifizierung von Absorptionsbanden durch quantitative Messung an Molekülverbindungen. Ber. Dtsch. Chem.

Ges. **57**, 1330 (1924). — (*68*) SCHEIBE, G.: Fortschritte und Ziele der Absorptionsspektroskopie. Ztschr. f. angew. Ch. **41**, 687 (1928). — (*68a*) SJÖBERG, K.: Beitrag zur Kenntnis der Bildung des Chlorophylls und der gelben Pflanzenpigmente. Biochem. Ztschr. **240**, 156 (1931). — (*69*) STAIR, R. und COBLENTZ, W. W.: Das ultrarote Absorptionsspektrum von Chlorophyll und Xanthophyll. Chem. Zentralblatt **1929 II**, 3213. — (*69a*) STEELE, C. C.: The Mechanism of the Phase Test. Amer. chem. Soc. **53**, 3171 (1931).

(*70*) TREIBS, A.: Eine Methode zur spektrophotometrischen Konzentrationsmessung von Farbstoffen neben gefärbten Begleitsubstanzen. Ztschr. f. physiol. Ch. **168**, 68 (1927). — (*71*) TREIBS, A.: Molekülverbindungen der Porphyrine. Liebigs Ann. **476**, 1 (1929). — (*72*) TREIBS, A. und WIEDEMANN, E.: Über Chlorophyll. Liebigs Ann. **466**, 264 (1928). — (*73*) TREIBS, A. und WIEDEMANN, E.: Über den Abbau des Chlorophylls durch Alkali. Liebigs Ann. **471**, 146 (1929). — (*74*) TSWETT, M.: Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**, 316 (1906); vgl. den Abschnitt über Carotinoide dieses Handbuches, S. 1262 ff.

(*75*) WARBURG, O. und NEGELEIN, E.: Über das Absorptionsspektrum des Atmungsfregmentes. Biochem. Ztschr. **214**, 64 (1929). — (*76*) WARBURG, O. und KUBOWITZ, F.: Über katalytische Wirkung von Bluthäminen und von Chlorophyllhäminen. Biochem. Ztschr. **227**, 184 (1930). — (*77*) WARBURG, O.: Phäophorbid-b-Eisen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 682 (1931). — (*78*) WARBURG, O., CHRISTIAN, W.: Über Phäophytin b. Biochem. Ztschr. **235**, 240 (1931). — (*79*) WARBURG, O. und NEGELEIN, E.: Über das Hämin des sauerstoffübertragenden Fermentes der Atmung, über einige künstliche Hämoglobine und über Spirographis-Porphyrin. Biochem. Ztschr. **244**, 9 (1932). — (*80*) WILLSTÄTTER, R. und STOLL, A.: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin: Julius Springer 1913. Enthält ein Verzeichnis sämtlicher Arbeiten von WILLSTÄTTER und Mitarbeitern, die bis dahin erschienen sind. — (*81*) WILLSTÄTTER, R. und STOLL, A.: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Julius Springer 1918. — (*82*) WILLSTÄTTER, R. und MIEG, W.: Über eine Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten. Liebigs Ann. **350**, 1 (1906). — (*83*) WILLSTÄTTER, R.: Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Chlorophylls. Liebigs Ann. **350**, 48 (1906). — (*84*) WILLSTÄTTER, R. und HOCHEDER, F.: Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Chlorophyll. Liebigs Ann. **354**, 205 (1907). — (*85*) WILLSTÄTTER, R. und MIEG, W.: Über die gelben Begleiter des Chlorophylls. Liebigs Ann. **355**, 1 (1907). — (*86*) WILLSTÄTTER, R. und PFANNENSTIEL, A.: Über Rhodophyllin. Liebigs Ann. **358**, 267 (1907). — (*87*) WILLSTÄTTER, R. und BENZ, M.: Über krystallisiertes Chlorophyll. Liebigs Ann. **358**, 267 (1907). — (*88*) WILLSTÄTTER, R., HOCHEDER, F. und HUG, E.: Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen. Liebigs Ann. **371**, 1 (1909). — (*89*) WILLSTÄTTER, R. und FRITZSCHE, H.: Über den Abbau von Chlorophyll durch Alkalien. Liebigs Ann. **371**, 33 (1909). — (*90*) WILLSTÄTTER, R. und ASAHINA, Y.: Oxydation der Chlorophyllderivate. Liebigs Ann. **373**, 227 (1910). — (*91*) WILLSTÄTTER, R. und OPPÉ, A.: Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen II. Liebigs Ann. **378**, 1 (1910). — (*92*) WILLSTÄTTER, R. und STOLL, A.: Über Chlorophyllase. Liebigs Ann. **378**, 18 (1908). — (*93*) WILLSTÄTTER, R., MAYER, E. W. und HÜNI, E.: Über Phytol I. Liebigs Ann. **378**, 73 (1910). — (*94*) WILLSTÄTTER, R. und STOLL, A.: Spaltung und Bildung von Chlorophyll. Liebigs Ann. **380**, 148 (1911). — (*95*) WILLSTÄTTER, R. und ISLER, M.: Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen. III. Liebigs Ann. **380**, 154 (1911). — (*96*) WILLSTÄTTER, R. und HUG, E.: Isolierung des Chlorophylls. Liebigs Ann. **380**, 177 (1911). — (*97*) WILLSTÄTTER, R. und UTZINGER, M.: Über die ersten Umwandlungen des Chlorophylls. Liebigs Ann. **382**, 129 (1911). — (*98*) WILLSTÄTTER, R., STOLL, A. und UTZINGER, M.: Absorptionsspektra der Komponenten und ersten Derivate des Chlorophylls. Liebigs Ann. **385**, 156 (1911). — (*99*) WILLSTÄTTER, R. und ASAHINA, Y.: Über die Reduktion des Chlorophylls I. Liebigs Ann. **385**, 188 (1911). — (*100*) WILLSTÄTTER, R. und STOLL, A.: Über die Chlorophyllide. Liebigs Ann. **387**, 317 (1911). — (*101*) WILLSTÄTTER, R. und ISLER, M.: Über die zwei Komponenten des Chlorophylls. Liebigs Ann. **390**, 269 (1912). — (*102*) WILLSTÄTTER, R. und FORSÉN, L.: Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls. Liebigs Ann. **396**, 180 (1913). — (*103*) WILLSTÄTTER, R., FISCHER, M. und FORSÉN, L.: Über den Abbau der beiden Chlorophyllkomponenten durch Alkalien. Liebigs Ann. **400**, 147 (1913). — (*104*) WILLSTÄTTER, R. und FISCHER, M.: Die Stammsubstanzen der Phylline und Porphyrine. Liebigs Ann. **400**, 182 (1913). — (*105*) WILLSTÄTTER, R. und FISCHER, M.: Untersuchung über den Blutfarbstoff. Ztschr. f. physiol. Ch. **87**, 423 (1913). — (*106*) WILLSTÄTTER, R. und PAGE, H. J.: Über die Pigmente der Braunalgen. Liebigs Ann. **404**, 237 (1914). — (*107*) WILLSTÄTTER, R.: Über Pflanzenfarbstoffe. (Zusammenfassender Vortrag.) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2831 (1914). — (*108*) WILLSTÄTTER, R., SCHUPPLI, O. und MAYER, E. W.: Über Phytol II. Liebigs Ann. **418**, 121 (1918). — (*109*) WILLSTÄTTER, R., SJÖBERG, K.: Über Zink- und Kupferverbindungen des Phäophytins. Ztschr. f. physiol. Ch. **138**, 171 (1924).

32. Algenfarbstoffe.

Von **Karl Boresch**, Tetschen-Liebwerd.

Mit 6 Abbildungen.

Bei der Untersuchung der in Algen vorkommenden Farbstoffe ist neben der sicheren Speziesbestimmung vor allem auf die Reinheit des Materials zu achten. So erhielt z. B Kylin ([36], S. 48) bei der Capillarisation der gelben Farbstoffe der Rhodophycee Ceramium rubrum im Farbdiagramm ein Fucoxanthinband, das von den anhaftenden Diatomeen verursacht wurde, junge diatomeenfreie Thallusstücke bildeten dieses Band gar nicht aus. Der Forderung nach Materialreinheit kann bei kultivierbaren Algen durch die Anlage von Reinkulturen oder zumindest Rohkulturen entsprochen werden. Über die Technik solcher Kulturen s. E. Pringsheim (74). Gelegentlich wird auch das massenhafte Auftreten einer Alge in der Natur als „Wasserblüte" geeignetes Untersuchungsmaterial darbieten. Bei derben Algen muß sich die Auswahl auf junge gesunde Exemplare beschränken, in allen Fällen ist die mikroskopische Kontrolle des Reinheitsgrades angezeigt.

Während sich die Landpflanzen in getrocknetem und gemahlenem Zustand zur Extraktion ihrer Farbstoffe sehr gut eignen, gilt dies nicht immer von den Algen, besonders nicht von den dickwandigen schleimigen Tangen. So konnten Willstätter und Page (95) aus getrockneten und gemahlenen Phaeophyceen nur etwa 5 % des ursprünglich darin enthaltenen Chlorophylls und Fucoxanthins und diese kleine Menge nicht einmal unversehrt extrahieren. In solchen Fällen bleibt nichts anderes übrig als die frischen Algen zu verarbeiten. Zur Entfernung des Schleimes empfiehlt sich eine Vorextraktion mit 40proz. Aceton, wie sie auch bei der Verarbeitung frischer Blätter angewendet wird. Nachher lassen sich die Algen sehr gut zerkleinern und geben an wasserärmeres Aceton allen Farbstoff ab. Auch die Rotalgen werden zur Gewinnung der Phykochromoproteide in meerwasserfeuchtem Zustand wochenlang unter Toluolzusatz mit Wasser ausgelaugt, doch empfiehlt es sich, das Toluol erst am zweiten Tage zuzusetzen, da sofort zu Beginn der Extraktion zugesetztes Toluol die Auslaugung verzögert. Die zarteren Rotalgenformen geben diese Farbstoffe viel leichter und vollständiger ab als die derben.

Zum qualitativen Nachweis und zur Trennung der Farbstoffgruppen in Algen sind im allgemeinen geringe Materialmengen erforderlich. Ja durch Einlegen von Algen oder kleinen Thallusstücken in nahe der Chlorophyllösungsgrenze liegende Alkoholkonzentrationen (z. B. 50proz. Äthylalkohol) kann ebenso wie in Blättern höherer Pflanzen eine Entmischung der Chloroplastenfarbstoffe herbeigeführt werden, so daß man im Mikroskop auf engem Raum Krystalle von Chlorophyll, Carotin und evtl. Phykoerythrin nebeneinander erhalten kann (Liebaldt [48]).

Die Methoden zur Trennung der Algenfarbstoffe sind im großen ganzen die gleichen wie bei höheren Pflanzen und beruhen auf Löslichkeitsunterschieden der Farbstoffe (Willstätter und Stoll [96, 97]). Es ist aber möglich, daß diese präparativen Methoden nicht ausreichen, um einander sehr nahestehende Farbstoffe, wie z. B. Carotinoide voneinander zu trennen. Capillaranalytische Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen.

Die quantitative Bestimmung der Pigmente erfolgt durch Vergleich des aus einer bestimmten Algenmenge vollkommen extrahierten und isolierten Pigments mit einer Pigmentlösung bekannten Gehaltes im Colorimeter (Willstätter [97]. S. auch dieses Handb., I. Bd., S. 378) oder im Spektrocolorimeter (Lubimenko [52]), durch Messung der Extinktionskoeffizienten für bestimmte Wellenlängen im Spektralphotometer (Weigert [93], Lemberg [44], s. S. 1399), endlich durch Serienaufnahmen eines für den betreffenden Farbstoff charakteristischen Absorptionsbandes mit abnehmender Schichtdicke der Pigmentlösung im UV-Spektrograph (Dastur

und BUHARIWALLA [11]). Die drei letztgenannten Instrumente ermöglichen es auch, in einem Farbstoffgemisch die Konzentration der Komponenten ohne ihre vorherige Trennung zu bestimmen, sofern sich die für die einzelnen Farbstoffe charakteristischen Absorptionsstreifen nicht übergreifen. Auch benötigen diese Verfahren nur geringe Materialmengen; so beansprucht die spektrocolorimetrische Bestimmung des Chlorophylls mit LUBIMENKO's (52) Spektralcolorimeter bloß etwa 0,1 g Frischgewicht.

Die in den Algenchloroplasten vorkommenden Farbstoffe sind nur z. T. mit den Chloroplastenpigmenten der höheren Pflanzen identisch. Ihre Trennbarkeit durch meist sehr schonende Extraktions- und Trennungsverfahren stützt nicht die alte Anschauung von einer chemischen Bindung der einzelnen Algenpigmente in einem Farbstoffkomplex („Rhodophyll" der Rotalgen, „Phykochrom" der Blaualgen), doch sprach sich erst kürzlich wieder LUBIMENKO (51) für eine chemische Bindung zwischen Phykoerythrin und Chlorophyll aus.

Im folgenden werden nicht nur die an Chloroplasten gebundenen Algenpigmente besprochen, sondern anhangsweise auch die in Zellsaft und Zellmembran auftretenden Farbstoffe der Algen kurz gestreift.

A. Das Chlorophyll in Algen.

Soweit bisher untersucht, sind die in Algen vorkommenden Chlorophyllkomponenten dieselben wie die in höheren Pflanzen aufgefundenen (s. S. 1351). Unterschiede gegenüber diesen bestehen nur im Mengenverhältnis der Chlorophylle a und b, im Verhältnis der grünen Farbstoffe zu den gelben und im Pigmentgehalt der Trockensubstanz. Zum Teil hängen damit die vom reinen Chlorophyllgrün mehr minder abweichenden Algenfärbungen zusammen.

Relativ am besten sind die Verhältnisse bei Phaeophyceen durch WILLSTÄTTER und PAGE (95) geklärt worden. Das aus dem Rohchlorophyll der Phaeophyceen hergestellte Phäophytin liefert bei der Spaltungsprobe[1] mit siedender konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge und darauffolgendem Ansäuern fast nur Phytochlorin e, Phytorhodin g nur spurenweise. Somit besteht das Chlorophyll der Braunalgen fast ganz aus der blauen Chlorophyllkomponente a; die Komponente b macht nur etwa 5 % des Gesamtchlorophylls aus, so daß sich eine besondere Ermittlung der letzteren bei der Chlorophyllbestimmung in Braunalgen erübrigt. Damit erscheint die alte Behauptung von STOKES (83), daß den Phaeophyceen die gelbgrüne Chlorophyllmodifikation (b) fehle, im großen ganzen bestätigt. Demgemäß beobachtete DHÉRÉ (12) in Ätherextrakten aus Fucus das dem Chlorophyll a entsprechende Fluorescenzband mit der Mittelachse bei λ 664 oder 665, das dem Chlorophyll b zukommende Fluorescenzband mit der Achse bei λ 647 aber fehlte.

Die mehrfach angenommene dritte Chlorophyllkomponente, das „*Chlorofucin*" (SORBY [81]), von TSWETT (88) „Chlorophyll γ" genannt, existiert in frischen Braunalgen nicht, denn beim raschen Verarbeiten und bei kalter Extraktion ist es nicht zu beobachten. Aus einige Wochen altem Algenmehl aber kann dieses Chlorophyllderivat erhalten werden, das ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt: I λ 638—622, II λ 588—575, III λ 465—440 $\mu\mu$ (TSWETT [88]). Die seiner Bildung zugrunde liegende Reaktion ist unbekannt. KYLIN (36) konnte dieses Zersetzungsprodukt des Chlorophylls auch einigemal bei seinen Extraktionsversuchen capillar-analytisch nachweisen, wenn nicht mehr frisches Material oder eine längere Extraktionszeit angewendet wurde. Zu seinem Nachweis schüttelt KYLIN den alkoholischen Extrakt unter Zusatz von viel Wasser mit Petroläther aus. Das in der wäßrig-alkoholischen Schicht kolloidal ausgefällte Chlorofucin wird aus ihr durch Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung wird nach Zusatz von etwas Alkohol capillarisiert. Unmittelbar über dem gelbbraunen Fucoxanthinband (s. unten S. 1391)

---

[1] Siehe auch L. MARCHLEWSKI (57).

tritt dann das grüne Chlorofucinband auf, das beim Trocknen des Farbdiagrammes eine gelbbraune Farbe annimmt und beim Anfeuchten mit Wasser sofort wieder grün wird, während ein Chlorophyllband beim Trocknen grün bleibt. Außerdem unterscheidet es sich vom Chlorophyllband darin, daß es mit 20proz. Salzsäure schnell stark gelb gefärbt wird und dann nach und nach verbleicht, während ein so behandeltes Chlorophyllband braun und ein Fucoxanthinband sofort blaugrün wird. Das Fluorescenzspektrum des Chlorofucins beobachtete WILSCHKE (98) bei Braunalgen und Diatomeen, die Lage seines Fluorescenzbandes ermittelte DHÉRÉ (12) spektrographisch mit der Medianen bei λ 631 oder 632 an Ätherextrakten aus Fucus, ein ähnlich gelegenes Band stellte er für ätherische Auszüge aus frischer Ulva und Enteromorpha fest. Er neigt der Anschauung zu, daß zwischen dem Chlorofucin und dem Chlorophyll nahe Beziehungen bestehen.

Die braune Färbung der Phaeophyceen wird nicht etwa durch eine braune Chlorophyllmodifikation („Phäophyll"), sondern durch die reichlich vorhandenen gelben Pigmente verursacht, mit deren Verteilung innerhalb der Zelle das bekannte Grünwerden absterbender Braunalgen zusammenhängen dürfte (Näheres darüber auf S. 1389).

Auch den Rhodophyceen und Cyanophyceen wurde schon 1873 durch SORBY (81) der Besitz der gelbgrünen Chlorophyllmodifikation (b) abgesprochen. Neuere Untersuchungen fehlen. Doch hat MARCHLEWSKI (57) in einem Briefe an KYLIN (36) mitgeteilt, daß in der Rhodophycee Ceramium rubrum „Neochlorophyll" (= Chlorophyll a) vorkomme, „Allochlorophyll" (= Chlorophyll b) aber sei darin wenn überhaupt so nur in Spuren vorhanden. KYLINS (35) Untersuchung des Florideenchlorophylls beschränkte sich infolge Materialmangels lediglich auf den Nachweis des Magnesiums in der Asche des nach der Phosphatmethode von WILLSTÄTTER und STOLL ([96], S. 313) gereinigten Chlorophyllins. DHÉRÉ (12), der das Fluorescenzspektrum lebender Rhodymenia palmata untersuchte, erwähnt nur ein vom Chlorophyll (ausschließlich a ?) herrührendes Band mit der Medianen bei λ 677,8.

Die von WILLSTÄTTER und PAGE (95) vergleichsweise untersuchte Grünalge, die Ulothrichale Ulva lactuca, enthält hingegen Chlorophyll a und b im Verhältnis 4 : 3 (s. die Tabelle auf S. 1389), ist also sogar reicher an der Komponente b als die höheren Pflanzen, in denen dieses Verhältnis sehr regelmäßig 2 : 1 beträgt. In der gleichen Richtung weist das Auftreten zweier Fluorescenzbänder: I zwischen λ 685—670 und II zwischen λ 660—650 $\mu\mu$ bei der Alge Spirogyra ebenso wie bei Elodeablättern, wenn man die beiden Objekte im REICHERTschen Fluorescenzmikroskop mit einem ABBEschen Spektralokular betrachtet (M. TSWETT [91]). Auch STERN (82) fand das Maximum des Fluorescenzlichtes lebender Chlorellen sowohl wie lebender Tradescantiablätter bei λ 681 $\mu\mu$. DHÉRÉ (12) bestimmte bei der spektrographischen Untersuchung *lebender* Ulva lactuca die Medianachsen für das dem Chlorophyll a zugehörige Absorptionsband I bei λ 677 und sein Fluorescenzband bei λ 684,7, für das vom Chlorophyll b herrührende Absorptionsband I bei λ 653 und sein Fluorescenzband bei λ 655,5.

Das bei der Extraktion von *chlorophyllase*führender Pflanzen mit Alkohol aus dem Phytylchlorophyllid entstehende Äthylchlorophyllid ist nach KYLIN ([34] S. 149) capillaranalytisch leicht nachweisbar. Während das native Chlorophyll ein unmittelbar unterhalb des Xanthophyllbandes gelegenes Band ausbildet, kommt das Äthylchlorophyllidband je nach dem Chlorophyllasereichtum des Materials nach 2- bis vielstündiger Extraktion unmittelbar *oberhalb* des Xanthophyllbandes zur Ausbildung. Bei enzymarmen Pflanzen oder in Alkoholextrakten, deren Enzym durch Kochen zerstört wurde, tritt dieses Band nicht auf. Über den Chlorophyllasegehalt der Meeresalgen machte KYLIN ([36] S. 44) mit Hilfe dieser zunächst auf höhere Pflanzen angewendeten Methode folgende Beobachtungen. Die Chlorophyceen Ulva lactuca und Enteromorpha intestinalis sind mäßig enzymreich. Die Rhodophyceen Porphyra laciniata, Nemalion multi-

fidum, Furcellaria fastigiata, Chondrus crispus, Cystoclonium purpurascens, Ceramium rubrum, Polysiphonia violacea und Odonthalia dentata sind besonders enzymarm, während Dilsea edulis als besonders enzymreich zu bezeichnen ist. Desgleichen zeichnete sich die untersuchte Cyanophycee Calothrix scopulorum durch einen hohen Enzymgehalt aus. Die untersuchten Phaeophyceen erwiesen sich alle als enzymarm: Fucus vesiculosus, Laminaria digitata und Pilaiella litoralis.

Der Chlorophyllgehalt der Algen aller Färbungen, bezogen auf Frischgewicht oder Trockensubstanz, ist gegenüber den Landpflanzen niedrig. Ulva lactuca enthält nach den Angaben von WILLSTÄTTER und PAGE (95) 1,6 g (Tabelle auf S. 1389), nach den spektrographischen Messungen von DASTUR und BUHARIWALLA (11) gar nur 0,879 g Chlorophyll in 1 kg Trockensubstanz und Enteromorpha intestinalis bloß 0,610 g Chlorophyll darin. Die Chlorophyllarmut der Algen gegenüber den unter gleichen Bedingungen gewachsenen höheren Pflanzen erhellt aus den spektralcolorimetrischen Bestimmungen LUBIMENKOS (50, 51) und HÜBBENETS (23). Setzt man die in höheren Wasserpflanzen gefundene mittlere Chlorophyllmenge: 2,83 g in 1 kg Frischgewicht oder 0,0117 g in 1 g Trockensubstanz gleich 100, so ergibt sich für den Chlorophyllgehalt von Grünalgen im Mittel 37 %, von Braunalgen 30 % und von Rotalgen 18 % dieser Menge. LUBIMENKO und TICHOVSKAIA (53) gelangen für Meerespflanzen zu folgenden Mittelwerten für den Chlorophyllgehalt in Prozenten der Trockensubstanz; die eingeklammerten Ziffern bezeichnen die Zahl der zur Mittelbildung herangezogenen Arten:

Höhere Pflanzen (2)	1,02 %	Braunalgen (9)	0,46 %
Grünalgen (8)	0,77 %	Rotalgen (16)	0,31 %

In einer dicht an der Oberfläche des schwarzen Meeres vorkommenden Rotalge, Laurentia coronops, fand LUBIMENKO (50) nur 0,08 g Chlorophyll in 1 kg Frischgewicht, während eine aus der Tiefe von 19—55 m emporgeholte Rotalge, Phyllophora rubens, etwa 0,35 g Chlorophyll in 1 kg enthielt. Nach HÜBBENET (23) sind auch die an niedrigere Lichtintensitäten angepaßten Algen des Polarmeeres chlorophyllreicher als die der südlicheren Meere:

	Mittlerer Chlorophyllgehalt in Prozenten der Trockensubstanz		
	Mittelmeer	Schwarzes Meer	Polarmeer
Grünalgen .	0,54	0,77	0,86
Braunalgen	0,41	0,46	0,55
Rotalgen . .	0,25	0,31	0,39

Bei manchen Chlorophyceen kommt es als Folge von Stickstoffmangel zu einem Abbau des Chlorophylls, die Algen werden gelb (BORESCH [2], NAKANO [69]).

B. Algen-Carotinoide.

Im Gegensatz zu der Gleichförmigkeit des Chlorophylls im Pflanzenreich herrscht unter den gelben Begleitfarbstoffen des Chlorophylls, die mit dem Namen „*Carotinoide*“ (TSWETT [90]) zusammengefaßt werden, eine größere Mannigfaltigkeit (s. S. 1239). Bei den Algen sprechen dafür die mittels der Capillaranalyse gemachten Feststellungen. Hier, wo oft nur geringe Materialmengen zur Verfügung stehen, machte KYLIN (36) ausgiebigen Gebrauch von der Capillarisation zwecks Trennung der carotinoiden Farbstoffe voneinander und vom Chlorophyll.

Ausführung der Capillaranalyse nach KYLIN (37). Das im Bedarfsfalle zerkleinerte Material wird mehrmals nacheinander mit 96proz. Alkohol bei Zimmertemperatur oder bei Siedehitze evtl. unter Zusatz von etwas $CaCO_3$ extrahiert und die immer stärker werdenden alkoholischen Auszüge getrennt untersucht. Die nach der Alkoholextraktion im Material noch verbliebenen Farbstoffmengen werden am besten mit Äther herausgezogen.

Die stärkeren alkoholischen grünen Extrakte können unmittelbar capillarisiert werden, oder sie werden wie die verdünnteren zwecks Abtrennung des Chlorophylls zuvor verseift[1] und mit Äther ausgeschüttelt, in den die unveränderten Carotinoide wandern. Die gelbe

[1] Siehe jedoch Peridinin, Fucoxanthin!

ätherische Schicht wird einigemal mit Wasser gewaschen, davon eine geringe Menge in eine kleine Glasschale gegossen und wie die Ätherauszüge mit 1—2 Vol. 96proz. Alkohols versetzt. Zum Zwecke der Capillaranalyse steckt man nun in die Lösung einen Filtrierpapierstreifen in der Weise, daß sein größter Teil frei in die Luft ragt. Beim Emporsaugen ordnen sich die in der Lösung enthaltenen Carotinoide zu rot, orange oder gelb gefärbten Bändern an, die um so höher liegen, je löslicher der Farbstoff in Alkohol ist (Kylin [34]); demgemäß liegt zuunterst des Farbdiagramms stets das Carotinband. Die Lage der Bänder zum Chlorophyllband läßt sich durch Capillarisation des Carotinoidgemisches nach Hinzufügung von einigen Tröpfchen einer Chlorophyllösung leicht bestimmen.

Eine Isolierung der in Algen nebeneinander vorkommenden Carotinoide auf präparativem Wege stößt auf große Schwierigkeiten (s. S. 1263). Angesichts der adsorptionsanalytischen Befunde Tswetts (88), die auf die Existenz *mehrerer* Xanthophylle in den Chloroplasten der Blätter hinzuweisen scheinen, geben Willstätter und Page (95) die Möglichkeit zu, daß das von ihnen zur Krystallisation gebrachte Xanthophyll ein Gemisch mehrerer einander sehr ähnlicher, isomorpher oder isomerer Körper sein könnte (s. S. 1298), halten es aber für wahrscheinlicher, daß ihr Auftreten der Veränderung des im adsorbierten Zustand an der Luft leicht oxydablen Xanthophylls zuzuschreiben sei (s. Schertz [76]). Um diesem auch für Capillaranalysen möglichen Einwand zu begegnen, sollten sie durch Capillarisationsversuche bei Sauerstoffausschluß kontrolliert werden (s. S. 1268).

Außer der Lage im Farbdiagramm und der Farbe des Bandes diente bei den Untersuchungen Kylins (36) zur Unterscheidung der Carotinoide auch noch die Farbänderung des Bandes bei Behandlung mit 20proz. Salzsäure und die Empfindlichkeit (Verblassen) gegen verdünnte Natronlauge. Die folgenden Tabellen 1 u. 2 Kylins geben einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der Algen-Carotinoide und ihre Verbreitung in Algen.

Die Absorptionsspektren der dort angeführten Carotinoide zeigen alle im stärker brechbaren Teil des Spektrums 2 Absorptionsstreifen nebst einer Endabsorption[1], nur das Hämatochrom besitzt ein einziges Absorptionsband (s. unten)[2].

Die mikrochemischen Methoden zum Nachweis der Carotinoide in Pflanzen (s. S. 1255) sind natürlich auch auf Algen anwendbar. So erhielt van Wisselingh (99) bei zahlreichen Algen durch Einlegen in Kalilauge nach Molisch (60) Krystallausscheidungen, die er nach der Farbe, Form, dem Eintritt der Bläuung mit Schwefelsäure und ihrer Löslichkeit in Phenolglycerin dem Carotin und Xantho-

Tabelle 1 (Kylin [36]).

Farbstoffe nach zunehmender Löslichkeit in Alkohol geordnet	Farbe des Absorptionsbandes bei capillaranalytischer Untersuchung	Veränderung des Bandes bei Behandlung mit 20proz. Salzsäure	Empfindlichkeit gegen verdünnte Natronlauge
Carotin	orangegelb		
Kalorhodin . .	ziegelrot		
Phyllorhodin .	rot		
Xanthophyll .	gelb		
Myxorhodin α .	ziegelrot		
Myxorhodin β .	ziegelrot	ins Blaugrüne	
Phylloxanthin .	schwefelgelb		
Fucoxanthin α	gelbbraun		
Peridinin . . .	orangebraun		
Fucoxanthin β	gelb	ins Violettblaue	

[1] Bei spektrophotographischen Aufnahmen des Carotin- und Xanthophyllspektrums erscheint innerhalb der Endabsorption im äußeren Violett noch ein drittes Band deutlich abgesetzt.

[2] Spektroskopische Abweichungen wurden auch für ein schön krystallisierendes Carotinoid „Polycystin" aus Microcystis flos aquae (Zopf, W. [104]) und für das Carotin aus Rhodophyceen (Tswett [90]) angegeben.

Tabelle 2 (KYLIN [36]).

	Carotin	Kalo-rhodin	Phyllo-rhodin	Xantho-phyll	Myxo-rhodin α	Myxo-rhodin β	Phyllo-xanthin	Fuco-xanthin α	Peri-dinin	Fuco-xanthin β
Höhere Pflanzen	+	—	+	+	—	—	+	—	—	—
Grüne Algen . .	+	—	+	+	—	—	+	—	—	—
Rhodophyceae .	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—
Cyanophyceae .	+	+	—	—	+	+	—	—	—	—
Phaeophyceae .	+	—	—	+	—	—	+	+	—	+
Diatomeae . . .	+	—	—	+	—	—	+	+	—	+
Peridineae . . .	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—

phyll zuteilte. Gegenüber der Kalimethode bietet die Krystallausscheidung durch verdünnte Säuren (TAMMES [84]) oder Resorcin (TSWETT [90]) keine Vorteile. Desgleichen lassen sich durch Einlegen der Algen in Lösungen von Alkoholen, Äthylurethan und anderen capillaraktiven Stoffen geeigneter Konzentration von Krystallisationen gefolgte Entmischungen der Chloroplastenfarbstoffe herbeiführen (LIEBALDT [48]). Auch die aus Algen erhaltenen Carotinoidkrystalle geben am besten mit verdünnter Schwefelsäure (47—85proz.) die Blaufärbung, desgleichen mit 50proz. Salpetersäure (s. S. 1256). Vielleicht böte auch die Reaktion der Carotinoide mit Bromwasser (vorübergehende Bläuung) oder Jodjodkali (Grünfärbung) Möglichkeiten zu ihrer Unterscheidung ebenso wie die schon von WISSELINGH (99) angegebene Blaufärbung der Krystalle mit gesättigten Lösungen von Antimonchlorür und Zinkchlorid in 25proz. Salzsäure, mit konzentrierter Selensäure und anderen Reagenzien. Nach EULER (15) geben Carotin und andere Carotinoide die zur A-Vitaminprüfung angewendete Reaktion mit Antimontrichlorid in Chloroform und die dabei entstehende Blaufärbung ist colorimetrisch meßbar.

a) Grünalgen-Carotinoide.

WILLSTÄTTER und PAGE ([95] S. 253) haben in der Grünalge Ulva lactuca Carotin und Xanthophyll nachgewiesen und quantitativ bestimmt (s. Tabelle auf S. 1389).

KYLIN (36) capillarisierte die nach der Verseifung des Chlorophylls in Äther hinübergeschüttelten Carotinoide von Enteromorpha intestinalis, Ulva lactuca, Prasiola spec. und Spirogyra spec. und fand in den Farbdiagrammen stets neben dem Carotinband die Bänder der drei Xanthophyllmodifikationen, die nach ihm auch den höheren Pflanzen eigen sind: Phyllorhodin, Xanthophyll und Phylloxanthin. Phyllorhodin, dessen Band sich immer etwas später ausbildet als die Bänder der anderen Carotinoide, scheint wie in den Blättern höherer Pflanzen an Menge stets zurückzutreten.

b) Rhodophyceen-Carotinoide.

In Übereinstimmung mit SORBY konnte auch KYLIN (36) bei der Bangiacee Porphyra laciniata kein Phylloxanthin (= „yellow xanthophyll" SORBYS [78]) nachweisen. Desgleichen vermißte er es bei der Capillaranalyse der von ihm untersuchten Rhodophyceen: Ceramium rubrum, Odonthalia dentata, Dilsea edulis, Furcellaria fastigiata, Polyides rotundus, Brongniartella byssoides, Polysiphonia violacea und Nemalion multifidum, die in den Farbdiagrammen neben dem Carotinband und einem einheitlichen, mit 20proz. Salzsäure sich nicht ins Grüne verfärbenden Xanthophyllband ein schwaches Phyllorhodinband erkennen lassen, während die dritte Xanthophyllmodifikation der höheren Pflanzen, das Phylloxanthin, den Rotalgen abgeht.

c) Cyanophyceen-Carotinoide.

Myxorhodin nennt Kylin (36) das in Cyanophyceen neben Carotin vorkommende „Phykoxanthin" der älteren Autoren, um wegen des Anklingens an das „Fucoxanthin" der Phaeophyceen eine Verwechslung mit diesem zu vermeiden.

Beim Extrahieren von 100 g frischem ausgepreßten Material der Cyanophycee Calothrix scopulorum mit 100 cm³ 96proz. Alkohol und 200 cm³ 50proz. Alkohol erhielt Kylin (36) nach 1 Tage nadel- oder drusenförmige Krystalle von Myxorhodin, die nach dem Abfiltrieren einigemal aus warmem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die alkoholische Lösung des Myxorhodins zeigt zwei Absorptionsbänder im Grünblau, zwischen die das erste schon ins Blau fallende Absorptionsband des Carotins etwa zu liegen kommt. Läßt man alkoholische Extrakte aus Calothrix einige Tage in Porzellanschalen offen stehen, fallen neben typischen Carotinkrystallen (rhombische Tafeln mit metallischem Schimmer) Drusen kleiner Nadeln von roter Färbung aus, die sich leichter in Alkohol als in Äther auflösen, in Petroläther aber unlöslich sind. Sie dürften hauptsächlich aus Myxorhodin bestehen.

Im capillaranalytischen Farbdiagramm eines alkoholischen Extraktes aus Calothrix lagert sich das Myxorhodin als ein 1—2 mm breites, rotes bis ziegelrotes Band über das Chlorophyllband, von diesem durch einen etwa 1 mm breiten Zwischenraum getrennt, dem Platz des den Cyanophyceen abgehenden Xanthophylls. Das Myxorhodinband wird mit 20proz. Salzsäure nur an seinem oberen Rand sofort grün gefärbt, der untere Rand gibt keinen Farbumschlag, sondern bleicht nur allmählich aus. Setzt man zur Vornahme der Capillaranalyse das Gefäß mit der Farbstofflösung in ein 10—15 cm hohes Becherglas, so kommt es sogar zu einer Teilung des Myxorhodinbandes in zwei getrennte Bänder, von denen das obere sich mit Salzsäure grün verfärbt. Den Farbstoff dieses Bandes nennt Kylin (36) die β-Modifikation, den anderen die α-Modifikation des Myxorhodins.

Bei einer Ausschüttelung eines alkoholischen reichlich mit Wasser versetzten Calothrixauszuges mit Petroläther geht das Myxorhodin β nicht in den Petroläther. Auch der Großteil des Myxorhodins α bleibt in der alkoholisch-wäßrigen Schicht zurück, aus der sich aber beide Modifikationen leicht mit Äther ausschütteln lassen.

Kalorhodin ist ein drittes von Kylin (36) in Calothrix aufgefundenes und so benanntes Carotinoid, das dem Phyllorhodin sehr ähnelt. Versetzt man einen starken alkoholischen Extrakt mit etwas Natronlauge und schüttelt mit Äther aus, so färben ihn die einwandernden Carotinoide rot bis orangegelb. Die Capillaranalyse der ätherischen Lösung ergibt Vorhandensein von Carotin, Myxorhodin und zwischen den Bändern dieser beiden Farbstoffe, etwa 3—4 mm unterhalb des Myxorhodinbandes tritt das kräftig ziegelrote Band des Kalorhodins auf. Seiner Lage nach entspricht es dem Phyllorhodinband, wie dieses ändert es bei Behandlung mit 20proz. Salzsäure nicht die Farbe, ist aber wie erwähnt ziegelrot zum Unterschied von dem rein roten Phyllorhodinband.

d) Phaeophyceen-Carotinoide.

Die braune Färbung der Phaeophyceen wird wie erwähnt nicht etwa durch ein braunes Chlorophyllderivat (Phäophyll) hervorgerufen, sondern entsteht infolge Verdeckung des Chlorophylls durch die hier im Übergewicht vorhandenen Carotinoide. Während bei vielen Landpflanzen das molekulare Verhältnis der grünen zu den gelben Farbstoffen 3 bis 5 : 1 beträgt, ist es bei den Braunalgen

etwa 1 : 1 und unter den Carotinoiden ist es das ihnen eigene Fucoxanthin, das überwiegt (s. Tabelle 3, die zum Vergleiche auch die Verhältnisse bei einer Grünalge wiedergibt).

Tabelle 3 (WILLSTÄTTER und PAGE [95]).

Gattung	Trockensubstanz %	Farbstoffmengen (in g) in 1 kg frischer Algen				Verhältnis der Carotinoide c : x : f	Verhältnis Chlorophyll / Carotinoide
		Chlorophyll a	Carotin c	Xanthophyll x	Fucoxanthin f		
Fucus	28,5	0,503[1]	0,089	0,087	0,169	1,08 : 1 : 1,75	0,95
Dictyota . . .	—	0,640[1]	0,057	0,063	0,250	0,77 : 1 : 3,6	1,20
Laminaria . .	15,4	0,185[1]	0,006	0,038	0,081	0,16 : 1 : 1,92	1,07
Ulva lactuca .	17,6	a : 0,1648 b : 0,1172	0,0243	0,0643	—	0,38 : 1	1,96

Das bekannte Ergrünen der Braunalgen beim raschen Abtöten durch Aufkochen erklären WILLSTÄTTER und PAGE (95) aus einer besonderen Art der Aufhellung, die die Algen beim Abbrühen durch Auflösung der Farbstoffe im öligen Inhalt der farbstoffführenden Zellen erfahren. Frische und abgebrühte Braunalgen unterscheiden sich auch viel zu wenig in ihrem Absorptionsspektrum, als daß ein Übergang von einem braunen Chlorophyllderivat (ähnlich der braunen Phase des Chlorophylls) in grünes Chlorophyll beim Absterben angenommen werden könnte.

Fucoxanthin (SORBY [81]), $C_{40}H_{56}O_6$, das den Phaeophyceen eigentümliche Carotinoid, ist durch die Isolierung und Analyse von WILLSTÄTTER und PAGE (95) das bestbekannte Chromolipoid der Algen (s. auch S. 1311).

Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Fucoxanthin bildet bläulich glänzende, braunrote lange Prismen von monoklinem Habitus und enthält 3 Mol. Methylalkohol, die im Vakuumexsiccator vollständig abgegeben werden. Aus äthylalkoholischer oder acetoniger Lösung unter Luftausschluß (Kohlensäureatmosphäre) über Wasser krystallisiert das Fucoxanthin jedoch in großen, regelmäßigen sechsseitigen Tafeln von dunkelroter Farbe und bläulichem Glanze; an der Luft ändern sie ihr Gewicht nicht, im Hochvakuum bei 105° C verlieren sie sofort ihre 2 Mol. Krystallwasser und gehen dann bei Berührung mit Methylalkohol sofort in die prismatische Krystallform der Verbindung mit Methylalkohol über. Aus wasserfreier ätherischer Lösung krystallisiert das Fucoxanthin durch tropfenweisen Zusatz niedrigsiedenden Petroläthers in derben Nadeln ohne Gehalt an Lösungsmitteln aus. Die letztgenannten Krystalle haben einen konstanten Schmelzpunkt: 159,5—160,5°.

Fucoxanthin löst sich schwer in Äther, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, reichlich in Äthylalkohol, steht also in seinem Löslichkeitsverhalten dem Xanthophyll viel näher als dem Carotin. Die Farbe der Lösungen bewegt sich zwischen Orangegelb (in Äther) und Rot (in Schwefelkohlenstoff), an Farbintensität übertrifft das Fucoxanthin gleich konzentrierte Carotin- und Xanthophyllösungen.

Das Fucoxanthin ist stark linksdrehend. Sein Absorptionsspektrum ähnelt nach der Lage der beiden Bänder dem Xanthophyll, ist aber verschwommener.

0,005 g Fucoxanthin in 1 l Alkohol[2].

	Schichtdicke in mm 10	20
Band I . . .	492 . . . 476 .	498 . 492 - — 47
„ II / Endabsorption	467 . . 451 .	462 . . 443 .

Seine durch die Formel $C_{40}H_{56}O_6$ (KARRER [25]) ausgedrückte Zusammensetzung läßt die Beziehungen zum Carotin $C_{40}H_{56}$ und Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$

[1] Menge an Chlorophyll a. Gesamtchlorophyll 5% von a mehr.
[2] Es bedeutet: — dunkel, — — ziemlich dunkel, . . . mäßige Absorption, schwache Absorption, . sehr wenig geschwächt.

erkennen. Wie diese ist es, allerdings nur in seinen Lösungen, autoxydabel, die besonders am Lichte leicht ausbleichen.

Wie die anderen Carotinoide gibt auch das Fucoxanthin mit konzentrierter Schwefelsäure die tiefblaue Farbreaktion, doch reagiert es schon mit verdünnten Säuren. Darauf beruht die blaugrüne Verfärbung von Braunalgen beim Einlegen in verdünnte Säuren (Molisch [61]). Die ätherische Lösung des Fucoxanthins wird beim Durchschütteln mit 30proz. Salzsäure z. B. sofort entfärbt, und die saure Schicht nimmt eine prachtvolle violettblaue Färbung an. Dabei entsteht als ein beständiges Farbsalz das Chlorhydrat des Fucoxanthins mit 4 Mol. HCl, das durch ätherische Salzsäure in blauen kupfrigglänzenden Flocken ausfällt und unscharf bei 215° C schmilzt. Das Chlorid löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform mit indigoblauer Farbe. Beim Schütteln mit Äther und Bicarbonatlösung wird das Salz zerlegt unter Freiwerden eines gelben Produktes mit noch 1 Atom Chlor.

Obwohl die Reaktion mit verdünnter HCl auf basische Eigenschaften des Fucoxanthins hinweist, wird es doch auch von methylalkoholischer Kalilauge gebunden und zugleich verändert zum Unterschied vom Xanthophyll, das gegen alkoholische Kalilauge beständig ist. Die ätherische Lösung des aus methylalkoholischer Kalilauge isolierten Pigments ist blasser gelb, weist zwei scharfe weit gegen Violett verschobene Bänder auf und scheidet schon mit ganz verdünnter Säure ein tiefblaues Salz ab; das veränderte Fucoxanthin ist also basischer geworden. Kylin (36) hingegen ist der Ansicht, daß unverändertes Fucoxanthin keine basischen Eigenschaften besitzt, sondern sie erst infolge einer Veränderung unter dem Einfluß der Säure enthält.

Willstätter und Page (95) vermuten nach diesen Reaktionen Pyronringe im Fucoxanthin, die durch den Äthersauerstoff zur Bildung schön blauer Oxoniumsalze befähigt sind; die Zunahme des basischen Charakters durch methylalkoholische Kalilauge denken sie sich so entstanden, daß dabei ein Teil der Pyronkerne unter Bildung von Hydroxylen aufgespalten wird.

Isolierung des Fucoxanthins. Die zur Untersuchung herangezogenen Braunalgen werden in Mengen von 10—20 kg grob gemahlen und sofort für $^1/_4$ bis höchstens $^1/_2$ Stunde in 40proz. Aceton (2 l für je 1 kg Algen) unter häufigem Umrühren eingelegt. Auf großen Nutschen wird die dabei extrahierte schleimige Substanz abgesaugt, die anschließend noch vollständiger in einer hydraulischen Presse (300 Atm.) entfernt wird. Nun erst kann das Material zwischen Steinwalzen feiner gemahlen werden. Die zerkleinerten Algen werden in Portionen entsprechend 3 kg Ausgangsmaterial fünfmal mit 3 l 85proz. Aceton extrahiert, wobei man durch Wiederverwendung des Auszuges der einen Algencharge zum Extrahieren der nächsten eine allzu große Verdünnung der Auszüge vermeidet. Die ersten Extrakte sind gelbbraun, fast chlorophyllfrei und werden nur auf Fucoxanthin verarbeitet. Aus den vereinigten zweiten bis fünften Extrakten von grüner Farbe fällt man in Portionen von etwa 4 l durch Anrühren mit Talk und vorsichtigen Wasserzusatz — das Fucoxanthin muß größtenteils in Lösung bleiben — das Chlorophyll aus. Das Filtrat vom Rohchlorophylltalk und die ersten Extrakte enthalten das gesamte Fucoxanthin neben Xanthophyll, deren Trennung auf Grund ihrer etwas verschiedenen Verteilung zwischen stark wasserhaltigem Methylalkohol und Äther-Petroläther erfolgt. In 30proz. Holzgeist löst sich leicht das Fucoxanthin, aber nur wenig Xanthophyll, das trotz seiner Unlöslichkeit im Petroläther in ein Gemisch von diesem und Äther überzugehen vermag. Dabei verbleibt auch sehr viel Fett und Wachs in der Ätherschicht.

Die fucoxanthinhaltigen Filtrate werden in Portionen von je 4 l in 1 l eines Gemisches aus Petroläther vom Siedepunkt 30—50° und Äther im Verhältnis 4 : 1 Vol. eingetragen und mit 1,5 l Wasser versetzt. Die nach dem Durchschütteln erhaltenen tieforangegelben ätherischen Farbstofflösungen werden durch vorsichtiges Waschen (lästige Emulsionen!) vom Aceton befreit und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis auf 500 cm³ Gesamtvolumen eingedampft, dann mit $^1/_2$ l Äther wieder verdünnt und die Trennung der beiden gelben Pigmente durch etwa viermaliges vorsichtiges Ausschütteln mit je 1 l 70proz. petroläthergesättigten Holzgeist und noch zweimaliges Ausziehen mit der halben Menge vorgenommen. In die methylalkoholische Schicht mitübergegangenes Xanthophyll wird durch

einmaliges Ausschütteln mit der gleichen Menge Petroläther-Äther (Mischungsverhältnis 5:1) entfernt und das dabei von der Waschflüssigkeit mitgenommene Fucoxanthin wird nach dem Einengen derselben und Ätherzusatz aufs neue zweimal mit 70proz. Holzgeist ausgezogen. Aus allen methylalkoholischen Lösungen wird portionenweise das Fucoxanthin durch vorsichtiges Entmischen in Äther übergeführt und die filtrierte Lösung bei niedriger Temperatur auf etwa 200 cm³ (fast Sirupdicke) eingeengt. Auf Zusatz von niedrigsiedendem Petroläther (höchstens 1 l) fällt das Fucoxanthin schon in ziemlich reinen ziegelroten Flocken aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Alle Extrakte und Lösungen sind möglichst rasch und tunlichst unter Luftabschluß aufzuarbeiten und nicht unnötig dem Licht auszusetzen.

Die quantitative Bestimmung der Phaeophyceenfarbstoffe lehnt sich an die allgemeine Methode zur quantitativen Analyse der vier Chloroplastenpigmente (s. oben 1276) an, die Besonderheit liegt in der Trennung der drei den Phaeophyceen eigenen Carotinoide.

Ausführung der Analyse. Die zwischen Filtrierpapier abgedrückten frischen Algen werden mit der Syenitwalzenmühle[1] fein gemahlen. Die für die Extraktion bestimmten 40 g des Materials werden mit etwa 200 g Sand (bei zähen Algen mehr) unter Zusatz von 50 cm³ 40proz. und weiteren 50 cm³ 30proz. Aceton zerrieben, dann auf der Nutsche nach neuerlicher Vorextraktion mit 30proz. Aceton, zwecks Gewinnung des gesamten Farbstoffes mit wasserfreiem Aceton ausgezogen. Der Farbstoff wird durch Vermischen mit 300 cc Äther und destilliertem Wasser in ätherische Lösung gebracht, aus der durch vorsichtiges Waschen das Aceton entfernt wird. Nach Zusatz niedrigsiedenden Petroläthers (30—50°) schüttelt man zur Abtrennung des Fucoxanthins den Äther-Petroläther viermal mit dem gleichen Volumen petroläthergesättigten 70proz. Methylalkohols aus, wobei das Volumen der oberen Schicht durch Zusatz von Äther nach jedem Ausschütteln konstant gehalten werden muß. Das in den wäßrigen Methylalkohol mitübergegangene Xanthophyll wird aus den vereinigten Extrakten in das gleiche Volumen eines im Volumenverhältnis 5 : 1 hergestellten Petroläther-Äthergemisches hinübergeschüttelt und das dabei wieder in den Äther geratene Fucoxanthin nach dem Einengen des Extraktes im Vakuum auf 250 cc und Vermischung desselben mit ebensoviel Äther durch zweimaliges Extrahieren mit je $^1/_2$ l petroläthergesättigtem 70proz. Methylalkohol zurückgewonnen. Aus den vereinigten holzgeistigen Auszügen wird das Fucoxanthin in 250 cm³ Äther übergeführt, durch Waschen vom Methylalkohol befreit und mit einer ätherischen Fucoxanthinlösung bekannten Gehaltes im Colorimeter verglichen. An Stelle der höchstens 10 Tage im Dunkeln haltbaren Fucoxanthinlösung kann eine Bichromatlösung zum Vergleiche dienen, die 2 g in 1 l Wasser enthält. 85 mm derselben sind äquivalent 50 mm einer Fucoxanthinschicht, die $5 \cdot 10^{-5}$ Mol. in 1 l Äther enthält.

Von den vereinigten äther-petrolätherischen Lösungen dient eine Hälfte zur Chlorophyllbestimmung, wobei man sich auf die Ermittlung der Komponente a beschränken kann; die Menge Gesamtchlorophyll ist dann etwa um 5 % höher. Die andere Hälfte dient der üblichen Fraktionierung des Carotins und Xanthophylls.

Fucoxanthinmodifikationen. Auf Grund capillaranalytischer Befunde nimmt KYLIN (36) die Existenz von zwei nebeneinander in den Phaeophyceenplastiden vorkommende Fucoxanthinmodifikationen an, die er mit α und β bezeichnet.

Krystallisiertes Fucoxanthin erhielt KYLIN (36) in einfacher Weise beim Auslaugen mit verdünntem Alkohol. Frisches, zerschnittenes Material wird mit so viel Kubikzentimeter 96proz. Alkohol versetzt als sein Gewicht in Gramm beträgt, und dann noch bis zur völligen Bedeckung mit 50proz. Alkohol überschichtet. Nach 2 Tagen wird der Extrakt abfiltriert und in einem offenen Becherglas mehrere Tage ruhig stehengelassen, dann fällt das Fucoxanthin in sechsseitigen Tafeln aus. Die alkoholische Lösung solcher Fucoxanthinkrystalle liefert bei der Capillaranalyse nur das normale gelbbraune Fucoxanthinband der α-Modifikation.

Das Fucoxanthin β, das nur in geringer Menge vorhanden zu sein scheint, weist KYLIN (36) in folgender Weise nach. Ein alkoholischer Auszug aus Braunalgen wird nach Zusatz beträchtlicher Mengen Wasser mit Petroläther ausgeschüttelt, in den zum Großteil Fucoxanthin α übergeht, während die β-Modifikation in kolloidaler Form in der wäßrigen Alkoholschicht zurückbleibt. Aus dieser kann sie mit Äther ausgeschüttelt werden. Die

[1] So bei Fucus virsoides. Die besonders zähe und schleimige Laminaria wird zweckmäßig nach Vorextraktion des Schleimes mit 30proz. Aceton in der Fleischhackmaschine gemahlen und mit Sand verrieben.

mit etwas Alkohol versetzte ätherische Lösung liefert bei der Capillaranalyse die Bänder beider Fucoxanthinmodifikationen, die im Falle der Anwesenheit von Chlorofucin durch das grüne Band dieses Farbstoffes getrennt werden.

Mit verdünnter Salzsäure färbt sich das Band des Fucoxanthins α blaugrün, das des Fucoxanthins β violett bis blauviolett, und dieses ist auch empfindlicher gegen Salzsäure, indem es sich rascher verfärbt als das Band der α-Modifikation und schließlich völlige Entfärbung eintritt. Das Fucoxanthin der Phaeophyceen verhält sich ähnlich wie das Phylloxanthin grüner Pflanzen. Durch Säureeinwirkung verändertes Fucoxanthin gibt wie dieses beim Capillarisieren ein blaugrünes bis blaues Band. Doch ist das Fucoxanthin viel empfindlicher als das Phylloxanthin. Schon ein Zusatz von Salzsäure zu 0,1 % reicht aus, um eine Fucoxanthinlösung in einigen Stunden grün zu färben, während eine Phylloxanthinlösung sich unter diesen Verhältnissen auch nach 1 Tage kaum grün färben würde.

Zum Unterschied von Phylloxanthin wird Fucoxanthin auch von Alkalien verändert, besonders rasch beim Kochen alkoholischer Fucoxanthinlösungen mit verdünnter Natronlauge. Unter der Einwirkung der Natronlauge scheint nach KYLIN (36) jede der beiden Fucoxanthinmodifikationen in zwei neue gefärbte Körper sich zu spalten. Die α-Modifikation liefert dabei einen blaugrünen, stark basischen Anteil, der mit Säuren blaue Verbindungen gibt und durch Alkali gelb wird, und einen ziegelroten Anteil, der von Haus aus nicht basische Eigenschaften aufweist, sondern sie erst nach Einwirkung von verdünnter Salzsäure erhält. Die β-Modifikation des Fucoxanthins geht bei Behandlung mit Natronlauge in ein blauviolettes und ein gelbes Produkt über. Wird nämlich die nach dem Ausschütteln mit Petroläther verbliebene wäßrigalkoholische Schicht mit etwas Natronlauge versetzt und dann mit Äther geschüttelt, so gehen in diesen die veränderten Fucoxanthinmodifikationen; denn nach dem Auswaschen mit Wasser und Versetzen mit etwas Alkohol gibt die ätherische Lösung ein Farbdiagramm, in welchem von unten nach oben die Bänder der veränderten Fucoxanthine in folgender Weise aufeinanderfolgen: blaugrün, ziegelrot, blauviolett, gelb. Durch Natronlauge verändertes Fucoxanthin geht bei weitem nicht so leicht in Petroläther über wie unverändertes, insbesondere läßt sich nicht der ziegelrote Anteil der α-Modifikation aus der alkoholisch-wäßrigen Schicht in den Petroläther hinüberschütteln, kann aber, wie erwähnt, daraus durch Äther aufgenommen werden. Das in den Petroläther gegangene veränderte Fucoxanthin kann daraus durch Schütteln mit einer schwach angesäuerten wäßrigen Lösung von Alkohol oder mit einer wäßrigen Lösung von primärem Natriumphosphat vollständig entfernt werden, während Carotin und Xanthophyll im Petroläther zurückbleiben. —

Erst nach Abtrennung des Fucoxanthins kann durch Capillarisierung des in Äther übergeführten Carotins und Xanthophylls gezeigt werden, daß auch die Braunalgen zwei Xanthophyllmodifikationen führen, die sich wie das Xanthophyll und Phylloxanthin der höheren Pflanzen 20 proz. Salzsäure gegenüber unterschiedlich verhalten; der obere Rand des Xanthophyllbandes ist reiner gelb als der untere und wird von Salzsäure unmittelbar grün gefärbt, während der untere Rand keinen Farbenumschlag gibt.

e) Diatomeen-Carotinoide.

KOHL (28) erklärte das Zustandekommen der braunen Diatomeenfarbe aus der Vorherrschaft des Carotins und Xanthophylls über das Chlorophyll; das „Diatomin“ der älteren Autoren sei nichts anderes als Carotin. Auch die Diatomeen werden wie die Braunalgen beim Absterben grün.

Nach KYLIN (36) führen die Diatomeen wie die Braunalgen Carotin, Xanthophyll und Fucoxanthin. Auch hier ist das Xanthophyll in zwei Modifikationen vorhanden, die eine wird von 20 proz. Salzsäure grün gefärbt, die andere gibt diese Farbreaktion nicht. In ähnlicher Weise wie die Phaeophyceen enthalten die Diatomeen auch zwei verschiedene Fucoxanthinmodifikationen (früher „Diatomin“ genannt).

f) Peridineen-Carotinoide u. a.

SCHÜTT (79) nannte den Gesamtfarbstoff der Peridineen „Pyrrophyll“, der nach ihm aus dem wasserlöslichen braunroten Phykopyrrin, dem portweinroten, in Alkohol leicht löslichen Peridinin und dem Chlorophyll bestehen soll.

KYLIN (36) erblickt in dem *Peridinin* den den Peridineen eigentümlichen Farbstoff, der die braune Färbung dieser Algen hervorruft, ähnlich wie das

Fucoxanthin der Phaeophyceen und Diatomeen. Wie diese werden auch die Peridineen beim Abtöten grün. Das Absorptionsspektrum des Peridinins mit seinen zwei im Blau gelegenen Absorptionsbändern ähnelt gleichfalls dem des Fucoxanthins. Vom Fucoxanthin unterscheidet sich das Peridinin hauptsächlich darin, daß es mit 20proz. Salzsäure keine Blaufärbung gibt, sondern sich nur langsam entfärbt. Peridininlösungen sind je nach der Konzentration orangegelb bis braunrot (portweinrot) gefärbt. Krystallform unbekannt.

Die leichte Löslichkeit des Peridinins in Alkohol dient seiner Isolierung. KYLIN (36) erhielt bei wiederholter Extraktion eines vom Wasser abfiltrierten Peridiniumbreies mit Alkohol zunächst gelb- bis rotbraune Auszüge, erst später ging auch das Chlorophyll in Lösung. Die Capillaranalyse ergibt über dem Carotin- und Chlorophyllband das gelbe mit 20proz. Salzsäure sofort grün sich färbende Phylloxanthinband und unmittelbar darüber das orangebraune Band des Peridinins. Zufolge der Alkaliempfindlichkeit des Peridinins ist eine Abtrennung des Chlorophylls aus den alkoholischen Extrakten durch die übliche Verseifung nicht anwendbar. KYLIN (36) entfernte es zum größten Teil durch wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther, nach Zusatz entsprechender Wassermengen trieb er dann auch die Carotinoide in den Petroläther über und entzog der petrolätherischen Lösung das Peridinin durch Ausschütteln mit Alkohol.

Bei den *Chrysomonaden*, Flagellaten mit vorherrschend braunen Chromatophoren, liegen die Verhältnisse bezüglich der gelben Farbstoffe wohl ähnlich wie bei den Diatomeen und Phaeophyceen. Für nähere Untersuchungen würde sich die leicht beschaffbare Chromulina Rosanoffii eignen, die auf ruhigen Wasseroberflächen in Gewächshäusern den bekannten Goldglanz hervorruft. KLEBS nannte den Farbstoff dieser Chrysomonade „Chrysochrom", nach den zu revidie renden Angaben GAIDUKOVS (17) enthält sie das goldbraune, wasserlösliche Phykochrysin und das alkohollösliche Chrysochlorophyll und Chrysoxanthophyll. Auch sie wird beim Abtöten grün.

Die gelbgrüne Färbung der *Heterokonten* und ihrer Verwandten unter den Flagellaten, der *Heterochloridalen*, und die maigrüne Färbung der *Chloromonadinen* dürfte gleichfalls auf einem höheren Carotinoidgehalt beruhen. Wahrscheinlich ist damit der Färbungsumschlag nach Blaugrün zu erklären, den diese Algen auf Säurezusatz erfahren.

g) Hämatochrom

heißt seit COHN (7) ein roter Farbstoff, der in manchen Eugleninen, wie Euglena sanguinea und E. rubida, in einigen Volvocineen, den Chlamydomonadaceen Haematococcus pluvialis, Sphaerella nivalis, der Alge des Blutschnees, in Polytoma, in einzelnen Protococcalen (Phyllobium dimorphum), Palmelleen, Trentepohliaceen (Trentepohlia oder Chroolepus-Arten, darunter die bekannte rotbraune nach Veilchen riechende Felsenalge Tr. Jolithus, Phycopeltis- und Mycoidea-Arten besonders auf Blättern tropischer Pflanzen), endlich in den Dauersporen von Bulbochaete, Sphaeroplea, Oedogonium u. a. Die goldgelbe bis rote Färbung all der genannten Algen wird durch diesen Farbstoff hervorgerufen, der sich nie in den Chromatophoren selbst befindet, sondern in Fetttropfen gelöst die Zwischenräume zwischen den Chloroplasten so erfüllen kann, daß diese ganz verdeckt werden.

COHN (7) kennzeichnete das Hämatochrom als ein in Alkohol und Äther lösliches Öl von scharlachroter Farbe, ZOPF (103) erklärte es als einen Sammelbegriff und unterschied zwei Modifikationen:

a) „*Rotes* Carotin" aus Hämatococcus wäre nach KYLIN (36) als das eigentliche *Hämatochrom* zu bezeichnen. Es gibt zum Unterschied von b) mit Alkali Alkaliverbindungen und weist im Absorptionsspektrum nur *ein* Band auf.

b) „*Gelbes* Carotin" aus *Trentepohlia* dürfte nach Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen, chemischen und spektroskopischen Reaktionen dem Möhrencarotin nahestehen. Es zeigt im Absorptionsspektrum *zwei* Bänder.

Hämatochrom aus Haematococcus pluvialis. Zur Trennung der beiden in dieser Alge vorkommenden Carotinoide verseifte ZOPF (103) den rohen alkoholischen Extrakt aus der Alge mit Natronlauge, wobei das Hämatochrom („rotes Carotin") eine wasserunlösliche Natriumverbindung bildet. Nach Zusatz von Wasser wird mit Petroläther ausgeschüttelt, in den das „gelbe Carotin" geht. Die ausgeschiedene Hämatochrom-Alkali-Verbindung wird nach Reinigung durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und der dadurch frei gewordene Farbstoff von Äther aufgenommen.

WISSELINGH ([99] S. 423) erhielt in den ziegelroten Aplanosporen von Haematococcus pluvialis mit der Kalimethode von MOLISCH (60) rotviolette Krystallaggregate. Bei ihrer Behandlung mit Aceton und absolutem Alkohol ging das orangegelbe Carotinoid in Lösung, während sich das andere in violetten Plättchen ausschied. Daneben beobachtete WISSELINGH noch ein drittes Carotinoid, das kleine rote Plättchen bildet.

MEVIUS (58) extrahierte das gleiche mit feinem Seesand vermahlene Material nach WILLSTÄTTER (96) mit Aceton, führte die Farbstoffe in Petroläther über, aus dem er mittels Methylalkohol das Xanthophyll und nach Verseifung das Chlorophyllin mit Wasser entfernte. Der im Petroläther mit gelber Farbe gelöste Farbstoff erwies sich als Carotin, der nach dem Abfiltrieren der Carotinlösung erhaltene unlösliche Rückstand von roter Farbe wurde in einer größeren Menge Petroläther wieder aufgenommen und erwies sich bei der spektroskopischen Untersuchung als Hämatochrom mit einem einzigen Band an der Grenze von Blau und Grün und dem Maximum bei der Linie F. In Schwefelkohlenstoff löst sich das Hämatochrom mit burgunderroter Farbe, und die Lösung zeigt das Band sehr stark nach links verschoben.

Hämatochrom aus Euglena sanguinea. Der rote Farbstoff dieser Alge, der von KRUKENBERG (30) „Rhodophan" genannt wurde, dürfte mit dem Hämatochrom aus Haematococcus nahe verwandt, wenn nicht identisch sein. Das Pigment wurde aus dem verseiften alkoholischen Extrakt durch Essigäther abgetrennt und löste sich in Schwefelkohlenstoff mit schön purpurroter Farbe. KUTSCHER (31) erhielt den Farbstoff in Krystallen beim Einengen des heißen alkoholischen Auszuges und gab ihren Schmelzpunkt mit 103—105° C an.

KYLIN (36) extrahierte die Farbstoffe aus Euglena sanguinea, die er durch Dekantieren und Filtration vom Wasser befreite, bei Zimmertemperatur mehrmals mit Alkohol, zuletzt mit einer Mischung von Alkohol und Äther, und erhielt beim Capillarisieren der verschiedenen Extrakte im Farbdiagramm der alkoholstärkeren Extrakte von unten nach oben folgende Bänder:

1. Rotes Band zunächst dem Carotinband: α-Hämatochrom,
2. rotes Band unmittelbar unter dem Chlorophyllband: β-Hämatochrom,
3. ziegelrotes Band oberhalb des Chlorophyllbandes: γ-Hämatochrom.

Die Modifikationen teilen sich in folgender Weise auf die Extrakte auf:

	Farbe der Extrakte	Vorhandene Hämatochrommodifikationen
Alkoholschwächere Extrakte	orangegelb bis orangerot	β, γ
Alkoholstärkere Extrakte . .	braunrot	α, β, γ
Alkohol-Ätherextrakt	rot	α, β, wenig γ

Quantitativ scheint α vorzuherrschen, γ zurückzutreten.

Die alkoholische Lösung des Hämatochroms (α, β und Spuren von γ) weist im Absorptionsspektrum ein einziges beiderseits der Linie F gelegenes Absorptionsband auf: in verdünnter Lösung zwischen λ 480—500 $\mu\mu$, in etwas stärkerer Lösung zwischen λ 460—510 $\mu\mu$.

Alkaliverbindung des Hämatochroms. Behandelt man eine alkoholische Hämatochromlösung in der Siedehitze mit Natronlauge, entsteht eine Alkaliverbindung des H., die in Alkohol schwer, in Äther sehr schwer löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich ist und daher einen Niederschlag bildet. Der rote Niederschlag löst sich aber leicht in mit Essig- oder Salzsäure schwach angesäuertem Alkohol mit roter violettstichiger Farbe. Das bei der Capillaranalyse dieser Lösung erhaltene Farbdiagramm weist zum Unterschied vom unveränderten Hämatochrom nur *ein* rotes, auf dem Platz des Xanthophyllbandes liegendes Band auf.

Der orangegelbe Farbstoff aus Polytoma uvella. Dichte Ansammlungen dieser scheinbar farblosen Volvocalen haben eine gelbliche bis orangegelbe Farbe, die auch stigmenlosen Stämmen eigen ist. Dieser nicht an Chromatophoren gebundene Farbstoff wurde von PRINGSHEIM und MAINX (75) aus einem durch Abzentrifugieren erhaltenen Bodensatz des Organismus mit Alkohol extrahiert. Nach Zusatz von etwas Wasser läßt sich der gelöste Farbstoff durch wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther in ein petrolätherlösliches und alkohollösliches Carotinoid zerlegen. Für die Carotinoidnatur spricht das Auskrystallisieren auf Zusatz konzentrierter Kalilauge nach MOLISCH (57) und die Blaufärbung mit Schwefelsäure, die jedoch abzentrifugiertes Polytomamaterial nicht gibt.

Der goldgelbe Farbstoff aus Trentepohlia wurde 1881 von ROSTAFINSKI „Chlororufin" benannt, KARSTEN (26) gibt für das rotbraune Öl der Chroolepideen an, daß es in Wasser und Alkohol unlöslich sei, sich schwer in absolutem Alkohol, besser in Äther und Chloroform löse. Mit Jod schwärzt sich der Körper, Osmiumsäure ruft eine tiefbraunschwarze Färbung hervor. Mit Schwefelsäure tritt die bekannte Blaufärbung ein.

Physiologisches. Die angeführten, dem Hämatochrom unterstellten Pigmente sind zu wenig bekannt, als daß man sich ein sicheres Bild von ihrer Stellung zueinander machen könnte. Andererseits geben sie gemeinsame physiologische Züge zu erkennen. Rote Hämatococcuszellen, Euglenen und Trentepohlia erfahren bei günstigster Ernährung eine Einbuße an Hämatochrom, das sich bei Stoffwechselstörungen verschiedener Art, besonders bei Stickstoffmangel, gemeinsam mit seinem Träger, dem Fett, wiederbildet (PRINGSHEIM [73]). Besonders SENN (80) erblickt in dem Pigment einen Reservestoff. Zu demselben Resultat gelangt auch GEITLER (20). Für seine Rolle als Lichtschutz spricht die Wanderung der Hämatochromtröpfchen in das Zellinnere bei Beschattung, so daß z. B. eine Oberflächenhaut von Euglena sanguinea bei Beschattung grün aussieht.

h) Augenfleck.

In vielen Eugleninen und anderen auch farblosen Flagellaten, in den meisten Volvocalen und bei vielen Chlorophyceenschwärmern tritt oft in der Nähe der Geißelansatzstelle ein intensiv rotgefärbtes Gebilde auf, der Augenfleck oder Stigma, dessen morphologische (modifizierter Chromoplast?) und physiologische Bedeutung (lichtempfindliches Organ?) umstritten ist. Nach MAINX (55) besteht der Augenfleck bei den Eugleninen aus einer oberflächlich gelagerten schalenförmigen Ansammlung mehr weniger dicht gelagerter, rotgefärbter Fetttröpfchen, die in einer dichteren Partie des Protoplasmas gelagert zu sein scheinen.

GEITLER (20) hebt hervor, daß sich die Farbe des Augenfleckes durch den blaustichigen purpurnen Ton von dem orangeroten, gelbstichigen Hämatochrom, z. B. von Trentepohlia unterscheide. Zur Untersuchung des Stigmenfarbstoffes sind farblose Flagellaten geeignet. PRINGSHEIM und MAINX (75) prüften eine Speziesreinkultur von Astasia ocellata, die keine Chromatophoren, wohl aber einen deutlichen Augenfleck besitzt, auf ihren Farbstoffgehalt. Die schwach ockergelbe Farbe einer abzentrifugierten dichten Astasiakultur rührt offenbar allein von den Stigmen her. Der Bodensatz liefert mit Alkohol eine hellgelbe Lösung, deren Farbstoff sich durch Ausschütteln mit Petroläther nicht weiter zerlegen ließ. Der Augenfleck gibt mit Schwefelsäure die für Carotinoide übliche Blaufärbung.

C. Algen-Chromoproteide. Phykobiline.

Neben dem Chlorophyll und den Carotinoiden finden sich vornehmlich in den Rot- und Blaualgen, aber auch in vereinzelten Vertretern der Grünalgen und gewissen Gruppen der Flagellaten wasserlösliche Farbstoffe, Hydrochrome (NADSON [67]), die aber treffender unter Beziehung auf ihre Eiweißnatur als „*Phykochromoproteide*" (KYLIN [39] zusammengefaßt werden. Sie sind zum Teil gut krystallisierbar und ihre wäßrigen Lösungen zeichnen sich durch eine kräftige Fluorescenz aus.

Außer im Bereich der Cyanophyceen, Florideen und der ihnen nahestehenden Bangiaceen, wo das Vorkommen von Chromoproteiden die Regel ist, sind auch aus anderen systematischen Gruppen der Algen Vertreter bekanntgeworden, in denen das Vorhandensein dieser Farbstoffe nachgewiesen wurde oder auf Grund der vom Chlorophyllgrün abweichenden Färbung und des Austrittes roter oder blauer Farbstoffe nach dem Tode der Zelle vermutet werden kann (GEITLER [19a]). Schon bei den Flagellaten begegnen uns solche Formen, besonders unter den Cryptomonaden braune bis rote Rhodomonasarten, Cyanomonas- und Chroomonasarten mit blaugrünen bis kornblumenblauen Chromatophoren, auch unter den Dinoflagellaten (Peridineen) gibt es, wenn auch selten, blaugrüne bis stahlblaue Formen, wie Gymnodinium aeruginosum, G. amphidinioides, Glenodiniumarten, Glaucocystis nostochinearum. In einer braungefärbten Protococcalen, Palmellococcus miniatus, fand BORESCH (6) die blaugrüne Phykocyan- und die Phykoerythrinmodifikation, wie sie zahlreichen Cyanophyceen eigen ist. Das für den Bodensee angegebene Vorkommen einer roten Gongrosira bei 10—15 m Tiefe dürfte nach W. ZIMMERMANN auf einer Verwechslung mit Chantransia beruhen. Eine mit Phyllosiphon verwandte Alge, Ostreobium Queckettii, soll in größeren Wassertiefen eine florideenrote Farbe annehmen (NADSON [65]). Nach KYLIN (38) ist es nicht erwiesen, daß der von HANSEN (21) in Bryopsis disticha und in den Phaeophyceen Taonia atomaria und Dictyota dichotoma aufgefundene rote Farbstoff mit Phyko-

erythrin identisch ist. „*Marennin*“ wurde der blaue Farbstoff einer schon öfter (zuletzt FUNK [16]) aufgefundenen blauen Diatomee, Navicula ostrearia, benannt, die die Grünfärbung von Austernschalen hervorruft und in den Austernzüchtereien von Marennes in solchen Massen auftrat, daß sie das Wasser blau färbte; der Farbstoff ist noch nicht näher untersucht.

Die roten Pigmente dieser Art nennt man seit KÜTZING (32) Phykoerythrine, die blauen Phykocyane und man ist geneigt, eine nahe chemische Verwandtschaft all dieser Farbstoffe anzunehmen. Am weitesten ist bisher die Untersuchung bei den Chromoproteiden der Rotalgen gediehen, da sie sich unschwer in großen Mengen gewinnen lassen. Phykoerythrin und Phykocyan kann in den genannten Algen in verschiedenem Mengenverhältnis gemischt oder jeder Farbstoff für sich allein auftreten. Damit hängt die Färbung solcher Algen zusammen.

Hatte MOLISCH (59) die Zugehörigkeit dieser Farbstoffe zu den Eiweißstoffen erkannt, so weisen nach KYLIN (39) ihre Lösungs- und Fällungseigenschaften auf Globulincharakter hin. Phykoerythrin und ebenso Phykocyan sind in reinem Wasser unlöslich, fallen daher bei der Dialyse aus und lösen sich in Wasser auf Zusatz eines Neutralsalzes oder von etwas Alkali auf. In ihren Löslichkeitsverhältnissen ähneln sie den Glutelinen OSBORNES (71) (LEMBERG [45]). Auf Zusatz von Ammonsulfat bis zur halben Sättigung oder von Magnesiumsulfat bis zur vollen Sättigung werden sie vollständig gefällt, nicht aber von Natriumchlorid selbst bei voller Sättigung.

Wie im Hämoglobin ist auch in den Phykochromoproteiden an das Globulin bestimmter Molekulargröße die Farbkomponente chemisch gebunden zu denken, denn zwischen dem Extinktionskoeffizienten einer Pigmentlösung und der Gewichtsmenge des gelösten Farbstoffes herrscht Proportionalität (LEMBERG [44]). KITASATO (28) nimmt im Phykocyan und Phykoerythrin die gleiche Eiweißkomponente an, doch deutet die leichtere Koagulierbarkeit des Phykocyans auf eine gewisse Verschiedenheit der Eiweißreste (LEMBERG [45]).

Über die chemische Natur der prosthetischen Gruppe sind, dank der Forschungen LEMBERGS (44, 45), doch schon bestimmtere Vorstellungen möglich. Entgegen früheren Angaben erwies sich die Digestion der Pigmentlösungen mit Pepsinsalzsäure (KYLIN [39], KITASATO [28]) als ungeeignet zur Isolierung der Farbstoffkomponente. Es entsteht nämlich dabei ein Gemisch peptonartiger farbiger Eiweißbruchstücke verschiedener Größe, da die Farbstoffkomponente an das Eiweiß viel fester als im Hämoglobin gebunden ist. LEMBERG (45) macht die Farbstoffkomponente durch kurze Behandlung mit heißer konzentrierter Salzsäure unter Sauerstoffausschluß frei und nimmt sie aus der verdünnten Lösung mit Chloroform auf. Die Abhaltung des Luftsauerstoffes ist wegen der leichten Oxydierbarkeit der Farbstoffkomponenten in der Wärme erforderlich.

LEMBERG (47) nennt diese durch Spaltung der Chromoproteide erhaltenen amphoteren Farbstoffe von relativ stark saurem Charakter wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit den Gallenfarbstoffen „*Phykobiline*“. Das *Phykocyanobilin*, die Farbstoffkomponente des Phykocyans (s. unten), konnte LEMBERG (45) in tiefblauen prismatischen und tafeligen Gebilden gewinnen, deren Krystallnatur allerdings noch nicht feststeht. Mit Vorbehalt gibt er ihm die Formel $C_{34}H_{44}O_8N_4$, auf Grund der Methoxylbestimmung seines Methylesters scheint es zwei Carboxylgruppen zu enthalten. Der Farbstoff macht nur etwa 2% des Chromoproteids aus. Das Phykocyanobilin ähnelt in seinem Spektrum weitgehend dem Bilicyanin, das aus dem Bilirubin durch Oxydation mit Salpetersäure (GMELIN-Reaktion) entsteht, und zeigt auch nahe Beziehungen zu dem aus Mesobilirubin hervorgehenden Mesobiliviolin. Das aus dem Phykoerythrin als Methylester isolierbare *Phykoerythrobilin* zeigt hinwieder große spektrale Übereinstimmung mit dem Urobilin (Maximum bei λ 489—486 $\mu\mu$). Das Phykocyanobilin

gibt mit Salpetersäure eine Farbreaktion, die als letzter Teil der GMELINreaktion angesehen werden kann. Es stellt eine höhere Oxydationsstufe des Phykoerythrobilins dar, denn dieses kann durch Luftsauerstoff in saurer Lösung, rascher noch durch kurzes Erwärmen mit Ferrichloridsalzsäure, in die Farbstoffkomponente des Phykocyans umgewandelt werden. Schon KYLIN (39) und KITASATO (28) hatten bei der Salzsäurespaltung des Phykoerythrins an der Luft ein blaues Pigment erhalten.

Wie das durch Mg-Abspaltung aus dem Chlorophyll entstandene Phäophytin geben auch die Phykobiline und ihre Ester in organischen Lösungsmitteln lösliche innere Komplexsalze mit Zink und Kupfer. Den Zinkverbindungen sind sehr charakteristische Spektra, schöne Farben und eine lebhafte Fluorescenz eigen. Diese an das Verhalten des Urobilins erinnernde und auf Pyrrolderivate überhaupt deutende Reaktion gibt auch das Flügelschuppenpigment der Vanessen, das sich nach M. v. LINDEN (49) über die Chromoproteide der Raupe vom pflanzlichen Chlorophyll herleitet. So stammen möglicherweise auch die Phykobiline vom Chlorophyll ab. Ihre leichte Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff und ihre Unbeständigkeit in alkalischer Lösung sprechen gleichfalls für das Vorhandensein von Pyrrolkernen, deren Nachweis LEMBERG (45) nach der reduktiven Spaltung des Cyanobilins auch geglückt ist. Für eine chemische Beziehung der Phykochromoproteide zum Chlorophyll scheint auch das gleichartige physiologische Verhalten dieser Farbstoffe in Cyanophyceen zu sprechen, die Gemeinsamkeit ihres Abbaues bei Mangel an Stickstoff oder Eisen und ihre Wiederbildung bei erneuter Zufuhr dieser Nährstoffe (BORESCH [2]). Auch ihre Bildung aus Zellhäminen scheint LEMBERG (45) diskutabel zu sein.

Den Phykochromoproteiden scheint die Metallkomponente, wie sie z. B. dem Hämoglobin als Atmungspigment eigen ist, zu fehlen. Ihre physiologische Bedeutung liegt denn auch nach anderer Richtung und dürfte in ihrem das Chlorophyll ergänzenden Lichtabsorptionsvermögen für Zwecke der Photosynthese zu erblicken sein.

LEMBERG (44) verweist ferner auf die nahe chemische Verwandtschaft dieser Algenpigmente mit dem von ZEYNECK (101) beschriebenen blauen Chromoproteid aus den zur Brunstzeit blaugefärbten Flossen von Crenilabrus pavo. Auch hier handelt es sich um einen durch Pepsin spaltbaren Eiweißstoff, der von H_2O_2 nicht verändert wird, in der Asche kein Eisen, wohl aber Calcium enthält; ein geringer Säurezusatz bewirkt einen scharfen Farbenumschlag, Erwärmen mit starker Säure führt zu blauen und schließlich fast schwarzen alkohollöslichen Pigmenten (keine Melanine!) wie sie auch das Phykobilin liefert. Auch andere tierische Farbstoffe, besonders die von SCHULTZ (78) aus den Gehäusen mancher Seeschnecken gewonnenen, vielleicht auch manche Bakterienpigmente dürften mit den Phykochromoproteiden verwandt sein.

a) Qualitativer Nachweis von Phykochromoproteiden.

Das Vorhandensein dieser Farbstoffe wird leicht durch ihre Wasserlöslichkeit, die lebhafte Fluorescenz ihrer Lösungen und ihre Fällbarkeit durch Ammonsulfat angezeigt. Eine mehr oder weniger violette Farbe und braune Fluorescenz des wäßrigen Algenauszuges kann schon auf das gleichzeitige Vorhandensein von Phykoerythrin und Phykocyan hindeuten, noch besser eignet sich für eine solche Feststellung die *Capillaranalyse.* Taucht man einen Filtrierpapierstreifen (Schleicher & Schüll Nr. 589 nach LEMBERG [44]) in das aus Ceramium oder Porphyra gewonnene Pigmentgemisch, so wandert das Phykoerythrin dem blauvioletten Phykocyan als roter Saum voran. Gerade umgekehrt verhält sich das Phykoerythrin und das blaugrüne Phykocyan der Cyanophyceen (BORESCH [4]): der blaue Farbstoff wandert hier dem roten voran; dieser wird also stärker adsorbiert als der blaue, und ein Gemisch der beiden Pigmente wird aus diesem Grunde durch wiederholtes Filtrieren immer phykocyanreicher.

Phykocyan ist am Lichte und im Dunkeln, mit und ohne Toluolzusatz, weniger haltbar als Phykoerythrin, so daß Gemische beider Farbstoffe bei längerem Stehen rot werden. Beobachtungen sprechen dafür, daß beim langsamen Erwärmen das Phykocyan bei niedrigeren Temperaturen ausflockt als das Phykoerythrin, so daß auch auf diese Weise auf den zusammengesetzten Charakter eines Farbstoffextraktes geschlossen werden kann. Auch die spektrographische Aufnahme des Absorptions- und Fluorescenzspektrums lebender Algen gibt über die vorhandenen Farbstoffe Auskunft (Dhéré [12]).

Eine beiläufige Orientierung über das Mengenverhältnis des Phykoerythrins und Phykocyans in Algen kann man schon durch die spektrophotometrische Aufnahme der Absorptionskurve des wäßrigen Algenauszuges erlangen. So konnte Boresch (4) das Vorhandensein dieser beiden Pigmente in wechselndem Mengenverhältnis für viele Cyanophyceen nachweisen.

Für die quantitative spektrophotometrische Analyse ist die, wenn auch nur einmalige Reindarstellung der Pigmente und die Bestimmung ihrer Extinktionskoeffizienten für bestimmte Wellenlängen erforderlich.

b) Gewinnung der Chromoproteide (Kylin [39], Kitasato [28], Lemberg [44]).

Nicht alle Rhodophyceen sind in gleicher Weise zur Extraktion der Chromoproteide geeignet. Besonders günstig sind die zarteren Formen, wie Nitophyllum, Ceramium, während derbwandige Formen selbst im zerriebenen Zustand die Farbstoffe nur in geringen Mengen abgeben (Phyllophora nervosa). Als Ausgangsmaterial diente Kitasato (28) und später Lemberg (44) auch die Bangiacee Porphyra tenera in getrocknetem Zustand, in dem sie unter dem Namen „Nori" als Nahrungsmittel in Japan gehandelt wird[1].

Die meerwasserfeuchten Algen (z. B. das besonders oft untersuchte Ceramium rubrum mit etwa 15 % Trockensubstanz und andere Formen mit zartem Thallus) werden oberflächlich ausgelesen und in Mengen bis zu 30 kg ohne jede vorhergehende Abspülung in Töpfe getan, wo sie mit der $1^1/_2$—2fachen Menge destillierten Wassers gerade bedeckt werden und am zweiten Tag einen Toluolzusatz erhalten. Nach 4 Wochen werden die Algen zum Großteil herausgezogen und mit der Hand abgepreßt, die Pigmentlösung durch dünnes Nesseltuch koliert. Der dabei zurückgehaltene Algenschlamm wird mit den oberflächlich abgepreßten Algen in einem derben Nesseltuch mit einer Handschraubenpresse vorsichtig ausgepreßt. Der Preßrückstand, mit der Hälfte des anfänglich genommenen Wassers aufgeschlämmt und mit Toluol versetzt, liefert nach weiteren 14 Tagen eine zweite geringere Pigmentausbeute. Die Pigmentlösung wird von dem beim Stehen über Nacht gebildeten Bodensatz abgehebert und zentrifugiert. Die abzentrifugierte Lösung versetzt man reichlich mit Toluol und fällt darin den Farbstoff durch völlig säurefreies Ammonsulfat, das unter häufigem Umrühren nach und nach bis zu 40 % der Sättigung zugesetzt wird. Mit dem Zusatz hält man je 1 Stunde nach dem ersten und zweiten Drittel inne, um einen gröberen, leichter abzentrifugierbaren Niederschlag zu erhalten. Durch das zugesetzte Toluol wird der ausgeschiedene Farbstoff an der Oberfläche gehalten, die darunter befindliche farblose Flüssigkeit wird durch Abhebern entfernt. Aus dem Rest wird das Rohpigment durch Zentrifugieren oder längeres Stehen zu Boden gebracht und die darüber stehende Flüssigkeit abgehebert.

Aus dem feinblättrigen „*Nori*" gestaltet sich die Gewinnung des Pigmentes einfacher. Nach Nakano und Higashi[2] werden 10 g Nori mit 400 cm^3 Wasser im Dunkeln bei Zimmertemperatur angesetzt, nach einigen Tagen mit 1 % Toluol versehen und 1 Monat extrahiert. Die Lösung wird durch Musselin koliert und nach 24 Stunden durch doppeltes Filtrierpapier langsam filtriert. Im Filtrat werden die Pigmente durch fraktionierten Zusatz von Ammoniumsulfat gefällt. — Nach Lemberg (44) werden 6 kg der lufttrockenen Alge mit 120 l destilliertem Wasser in der oben erläuterten Art angesetzt. Da die nach längerem Stehen verschleimten Algen nur schwer zu entfernen sind, wird schon nach 8 Tagen die Farbstofflösung abgesaugt, indem ein mit einem grobmaschigen Kupferdrahtnetz überspannter und mit einem Bleiring beschwerter Trichter durch die Decke der zumeist obenauf schwimmenden Algen in die Lösung versenkt und diese zum Großteil durch einen am Trichterrohr befestigten Vakuumschlauch vermittels einer Wasserstrahlpumpe abgezogen wird. Der zurückgebliebene Algenschlamm wird auf dünnem, sehr grobmaschigen Nesseltuch einige Tage unter Toluolzusatz abkoliert, sodann in der Hälfte der zur ersten Extraktion verwendeten Wassermenge aufgeschlämmt. Der nach abermals 8 Tagen in der beschriebenen Art erhaltene zweite Auszug dient im wesentlichen nur zum Auswaschen der Algen. Die Pigmentlösung kann ohne vorheriges Zentrifugieren sofort in der beschriebenen Weise mit Ammonsulfat gefällt werden.

[1] Beziehbar von der Firma G. Ono in Kobe, Japan.
[2] Zit. bei Kitasato (28).

Wieder andere Rotalgen, wie Phyllophora nervosa, geben wegen ihrer starken Zellwände selbst nach 1 Monat nur geringe Farbstoffmengen an das Wasser ab.

c) Isolierung und Reindarstellung der Rotalgen-Chromoproteide.

LEMBERG (44) läßt das Rohpigmentgemisch (Ceramium) zur Entfernung der es verunreinigenden braunen Begleitfarbstoffe zunächst mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser (etwa 1 l auf Pigment aus 30 kg) nach längerem Verrühren 24 Stunden stehen und zentrifugiert dann 5 Minuten die ammonsulfathaltige rotbraune Lösung (Rohlösung 3), die den größten Teil der braunen Pigmente, viel Schlamm, aber relativ wenig Phykoerythrin enthält. Sie bleibt zunächst mit Toluolzusatz stehen, wird später längere Zeit zentrifugiert, bei 30 % der Sättigung mit Ammonsulfat gefällt und nochmals wie beschrieben behandelt. Das abzentrifugierte Pigmentgemisch wird in 3 l Wasser aufgeschlämmt und bleibt 24 Stunden stehen. Beim Zentrifugieren erhält man nun eine rote, intensiv orange fluorescierende Lösung mit viel Phykoerythrin (Rohlösung 1), während das in Wasser schwerer lösliche Phykocyan sich größtenteils mit dem Schlamme abscheidet. Der blaugraue Niederschlag wird oberflächlich im Zentrifugenglas abgespült, in einer ausreichenden Wassermenge gelöst und nach Stehen über Nacht zentrifugiert. Dabei setzt sich ein grauer Zellschlamm ab, die Lösung darüber (Rohlösung 2) gibt durch die blaue Farbe und carminrote Fluorescenz ihren Reichtum an Phykocyan zu erkennen. In den Rohlösungen 1 und 2, die durch wiederholtes Zentrifugieren vom Schlamm fast zur Gänze befreit wurden, werden nach dem Vorgang KYLINS (39) fraktionierte Fällungen mit Ammonsulfat vorgenommen. Völlig säurefreies und möglichst fein krystallines Ammonsulfat wird zunächst bis 6 % der Sättigung unter Rühren bis zur völligen Lösung zugefügt, dann immer weitere 3 %. Die ersten Fällungen der Rohlösung 1 sind noch unreines, aber phykocyanfreies, krystallisiertes Phykoerythrin, die von Rohlösung 2 phykoerythrinfreies Phykocyan. Die Fällungen werden in Wasser wieder gelöst, zentrifugiert und neuerlich mit Ammonsulfat puriss. gefällt. Die Umfällung wird mehrmals, zuletzt mit Ammonsulfat de Haen pro analysi vorgenommen, wobei die gut krystallisierenden Pigmentausscheidungen in die nächsten Reinheitsgrade aufgenommen, während amorph ausfallende Fällungen den Rohpigmentlösungen wieder zugefügt werden. Die aus den Rohlösungen 1 und 2 bis zu 40 % der Sättigung sich ausscheidenden krystallisierten oder amorphen Pigmentgemische werden je nach ihrem Gehalt an rotem oder blauem Farbstoff (Farbe, Fluorescenz, mikroskopischer Befund!) gesondert gesammelt und die beiden Pigmente auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit wie oben ausgeführt getrennt.

Die unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeit der Pigmente beim Zusatz von Wasser hat schon KYLIN (39) benutzt, um sie aus einem sie zu ungefähr gleichen Teilen enthaltenden Niederschlag zu isolieren. Bei Ceramium ist das rascher lösliche Phykoerythrin schon nach einigen Minuten fast ganz gelöst, während die kaum angegriffenen Phykocyankrystalle sich abfiltrieren lassen. Diese lösen sich dann beim Einlegen des Filters ins Wasser. Bei Porphyra tenera hingegen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: Das Noriphykocyan ist leichter löslich als das Phykoerythrin (LEMBERG [45]).

Die Lösungen der reinen Pigmente halten sich im Dunkeln um so länger, je reiner sie sind, Phykoerythrin ist haltbarer als Phykocyan, das mit oder ohne Toluol langsam ausflockt.

Zur Isolierung der Pigmente bedient sich LEMBERG (45) auch der Koagulation des nach der Ammonsulfatfällung in Wasser aufgelösten Farbstoffes durch zugesetztes Aceton. Doch verliert das Phykocyan dabei seine Löslichkeit in Wasser und sehr verdünnter Ammoniumcarbonatlösung, es wird denaturiert, während das Phykoerythrin sich nicht verändert.

d) Die spektralphotometrische Analyse[1].

KYLINS (39) Verfahren, das Phykoerythrin und Phycocyan in den aus einer bestimmten Algenmasse durch wiederholte Extraktion mit Toluolwasser erhaltenen Lösungen durch Wägung der gereinigten (auch durch Kochen koagulierten) und getrockneten Pigmente zu bestimmen, beruht auf der Trennbarkeit der beiden Pigmente durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat, jedoch ist auf diesem Wege eine vollständige und dabei doch quantitative Trennung kaum möglich.

Daher empfiehlt sich die von LEMBERG (44) hier angewendete spektralphotometrische Methode, die unter anderem den Vorteil hat, nur geringe Pigmentmengen zu beanspruchen. Die Voraussetzung für ihre Anwendung, Proportionalität zwischen Absorption und der Pigmentmenge in der vom Licht durchsetzten Schicht, trifft für beide Phykochromoproteide zu. Eingeschränkt wird ihre Anwendbarkeit durch das Vorkommen verschiedener Phykocyan- und Phykoerythrinmodifikationen, deren Extinktionskoeffizienten noch nicht bekannt sind.

---

[1] WEIGERT (93), KEVE (27).

Für die Analyse werden die Wellenlängen 615 $\mu\mu$, bei der das Phykoerythrin eine unmeßbar kleine, das Phykocyan aber die maximale Absorption besitzt, und 565 $\mu\mu$ gewählt, wo das Phykoerythrin sein erstes Absorptionsmaximum hat, während das Phykocyan hier viel schwächer absorbiert. Da die aus den Algen erhaltenen Farbstofflösungen trotz Filtration und Zentrifugierens stets, wenn auch sehr gering, getrübt sind, wurde zwecks Korrektur noch die Wellenlänge 652 $\mu\mu$ im Rot herangezogen, wo Phykoerythrin nicht, Phykocyan nur wenig absorbiert. Für alle drei Wellenlängen wurden nun bei beiden Farbstoffen die spezifischen Extinktionskoeffizienten ε_{sp}, das sind die Extinktionskoeffizienten einer 0,1 proz. Lösung, in kontinuierlichem Lichte mit dem Spektralphotometer von König-Martens der Firma Schmidt & Haensch gemessen. Der Pigmentgehalt der dazu benötigten reinen Farbstofflösungen wurde gravimetrisch durch Koagulation am isoelektrischen Punkt im Natriumacetat-Essigsäurepuffergemisch ermittelt.

	ε_{sp}-Werte für		
	Phykoerythrin	Blauviolettes Ceramium-Phykocyan	Blaugrünes Noriphykocyan
λ 652 $\mu\mu$	—[1]	0,66	0,36
λ 615 $\mu\mu$	—[1]	6,35	9,74
λ 565 $\mu\mu$	7,92	3,38	4,07

Zur Analyse der Algenfarbstoffe wird ein gewogener Teil des frischen oder lufttrockenen Materials mit einer abgemessenen Wassermenge (etwa der 40fachen des Trockengewichtes) im Dunkeln bis zur vollständigen Extraktion, die längstens in 1 Monat erreicht sein dürfte, behandelt; am zweiten Tage setzt man zur Verhütung der Fäulnis etwas Toluol hinzu. An einem anderen Teil des Algenmaterials wird Trockensubstanz und Asche bestimmt. Ein Teil des abfiltrierten und abzentrifugierten Pigmentauszuges wird spektralphotometrisch untersucht. Lauten die gemessenen Extinktionskoeffizienten für 652 $\mu\mu$ a, für 615 $\mu\mu$ b und für 565 $\mu\mu$ c, ist ferner x der gesuchte Extinktionskoeffizient des Phykoerythrins bei 565, y der des Phykocyans bei 615 $\mu\mu$ und z der bei diesen Wellenlängen gleich angenommene Trübungsextinktionskoeffizient, lassen sich folgende drei Gleichungen aufstellen:

für Ceramium

$$a = z + \frac{0{,}66}{6{,}35}\, y = z + 0{,}104\, y$$

$$b = z + y$$

$$c = z + \frac{3{,}38}{6{,}35}\, y + x = z + 0{,}532\, y + x$$

für Nori

$$a = z + \frac{0{,}36}{9{,}74} \cdot y = z + 0{,}037\, y$$

$$b = z + y$$

$$c = z + \frac{4{,}07}{9{,}74} \cdot y + x = z + 0{,}4$$

daraus ergibt sich:

für Ceramium

$$x = c - 0{,}477\, b - 0{,}523\, a$$

$$y = 1{,}117\, b - 1{,}117\, a$$

$$(z = 1{,}117\, a - 0{,}117\, b)$$

für Nori

$$a = c - 0{,}395\, b - 0{,}605\, a$$

$$y = 1{,}038\, b - 1{,}038\, a$$

$$(z = 1{,}038\, a - 0{,}038\, b).$$

Dividiert man die so berechneten Extinktionskoeffizienten x des Phykoerythrins und y des Phykocyans durch die zehnfachen ε_{sp} für die Wellenlängen 565 $\mu\mu$ bei Phykoerythrin und 615 $\mu\mu$ bei Phykocyan, erhält man die prozentischen Gehalte der Lösungen an diesen Farbstoffen. Die gefundenen Farbstoffmengen können schließlich auf Algenfrischgewicht oder aschefreie Trockensubstanz bezogen werden.

e) Darstellung der Phykobiline und ihrer Methylester.

Die Spaltung mit heißer konzentrierter Salzsäure bei Sauerstoffausschluß und die anschließende Extraktion mit Chloroform (Lemberg [45]) führte nur bei Noriphykocyan zur Gewinnung des freien Phykobilins, beim Phykoerythrin ist diese Methode nicht anwendbar; hier gelangte Lemberg (45) durch Spaltung mit methylalkoholischer Salzsäure direkt zum Methylester des Erythrobilins. Die günstigsten Bedingungen für die beiden Spaltungen werden im folgenden mitgeteilt.

[1] Unmeßbar klein.

a) Phykocyanobilin aus Nori. 2 g festes, mit Äther zur Entfernung von Lipoidspuren gereinigtes Noriphykocyan werden in 70 cm³ konzentrierter Salzsäure 20 Minuten auf 80—85° (Temperatur im Bade) unter Sauerstoffausschluß erwärmt. Der Zusatz der Salzsäure erfolgt durch einen am Reaktionsgefäß angebrachten Tropftrichter nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff bei Zimmertemperatur, erwärmt wird unter ständigem Durchleiten von Stickstoff. Nach 20 Minuten läßt man unter Stickstoff erkalten, verdünnt rasch mit der dreifachen Menge ausgekochten Wassers und extrahiert die tiefblaue wäßrige Lösung mehrmals mit kleinen Mengen reinsten Chloroforms unter Vermeidung heftigen Schüttelns (Emulsionsgefahr) und hellen Lichtes. Bei der anschließenden Waschung mit 5proz. Salzsäure und nachher mit Wasser geht die Farbe der Chloroformlösung von Indigoblau nach Rotviolett über. Die Lösung wird sodann mit frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet und durch ein kleines Filter (hohe Adsorbierbarkeit des Pigments!) filtriert. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Cyanobilins wird das Eindampfen der Chloroformlösung bei 30° im Vakuum und CO_2-Strom und das Trocknen bei 60° im Vakuum vorgenommen[1]. Zwecks Reinigung wird die erhaltene schwarzblaue Kruste in wenig Alkohol gelöst, mit Äther versetzt, der Alkohol im Perforator mit ausgekochtem Wasser im Stickstoffstrom herausgewaschen, der Farbstoff aus dem Äther in n/10-Salzsäure übergeführt, aus dieser wieder mit Chloroform extrahiert und die Chloroformlösung wie oben gewaschen und getrocknet. Nach dem Einengen im Vakuum und CO_2-Strom und auf Zusatz des gleichen Volumens heißen Benzols scheidet sich das Pigment in blauschwarzen prismatischen Krystallen mit starkem roten Oberflächenglanz aus.

b) Methylester des Phykoerythrobilins. 5 g ausgeäthertes Phykoerythrin werden im Kölbchen mit eingeschliffenem Gaszu- und -ableitungsrohr und Kühler, mit 300 cm³ absolut methylalkoholischer 20proz. Salzsäure im Stickstoffstrom 1 Stunde auf 80—85° erwärmt. Nach dem Erkalten saugt man durch eine große Glasfilternutsche vom ungelöst gebliebenen Eiweiß rasch ab, gießt das tiefrote Filtrat sofort in 250 cm³ reines Chloroform im Scheidetrichter ein und überschichtet mit 500 cm³ Eiswasser. Nach vorsichtigem Durchschütteln wird die Chloroformlösung wiederholt mit 5proz. Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und die wäßrige Phase, die viel Eiweißspaltprodukte enthält, nochmals mit wenig Chloroform extrahiert. Ist die Veresterung vollständig, darf kein Pigment beim Schütteln einer Probe der Chloroformlösung mit 5proz. Soda in diese übergehen. Die Chloroformlösung wird nach Trocknung mit geglühtem Natriumsulfat und Filtration im Vakuum und Stickstoff verdampft. Versuche, den Methylester aus Chloroform und Ligroin umzukrystallisieren, führten bisher nicht zu einem reinen Produkt.

f) Charakteristik der einzelnen Phykochromoproteide.

Phykoerythrin der Florideen. Farbe: Carminrot, bei geringer Konzentration violettstichig, bei hoher Konzentration von der Fluorescenzfarbe völlig verdeckt.

Absorptionsbänder (s. Abb. 62):

		Kylin (39)	The Svedberg (87)	Lemberg (44)	Dhéré (12) Medianachsen
I. Maximum im Gelbgrün	bei	λ 569—565 μμ	566 μμ	λ ca. 565 μμ	λ ca. 567 μμ
Minimum	„	λ 557—553 μμ		λ ca. 550 μμ	—
II. Maximum im Grün	„	λ 541—537 μμ	540 μμ	λ ca. 540 μμ	λ ca. 535 μμ
Minimum	„	λ 516—510 μμ	—	λ ca. 511 μμ	
III. Maximum im Blau	„	λ 498—492 μμ	497,5 μμ	λ ca. 495 μμ	λ ca. 497 μμ

Fluorescenz prachtvoll orangegelb, bei starker Verdünnung grünlichgelb. Fluorescenzband von etwa 0,1proz. Lösungen liegt zwischen λ 675—570 μμ, mit abnehmender Konzentration verschiebt es sich nach Gelbgrün bis λ 557 μμ in 0,01 proz. Lösungen. Die Mittelachse des Fluorescenzhauptbandes liegt nach Dhéré (12) bei etwa λ 579 μμ. Die Fluorescenz der Lösungen ist sehr stark und an völlig farblosen Lösungen bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-7}$ noch wahrnehmbar. Die Fluorescenz des Pigmentes im

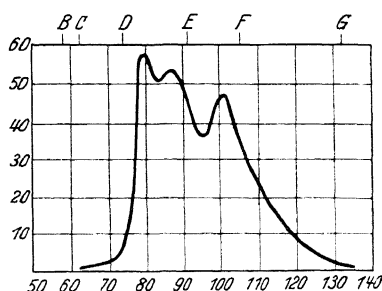



Abb. 62. Absorptionskurve des Florideen-Phykoerythrins nach Kylin (40).

[1] Abbildung und Beschreibung des hierfür geeigneten Apparates muß im Original nachgesehen werden.

gefällten Zustand oder in der lebenden Alge ist hingegen nicht am Tageslicht sichtbar, erst unter der Analysenquarzlampe. Die Fluorescenz einer Lösung verschwindet reversibel beim vorsichtigen Erwärmen oder beim Ansäuern einer Phykoerythrinlösung, wahrscheinlich ist sie vom Dispersitätsgrad abhängig.

Krystalle: Hexagonale Prismen, optisch negativ ohne Pleochroismus (ausführliche Beschreibung bei Kylin [39] S. 187). Krystallisiertes Phykoerythrin („Rhodospermin" der älteren Autoren) innerhalb der Zellen zu erzeugen, gelingt bei vielen Florideen durch Einlegen der Thallusstücke in 5—10proz. Kochsalz- oder Ammoniumsulfatlösungen unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff oder Toluol (Molisch [59], Kylin [38]).

Zusammensetzung:
Nach Kylin (39): 50,82 % C, 7,01 % H, 15,37 % N, 1,60 % S, 25,20 % O.
Nach Kitasato (28): 50,87 % C, 7,04 % H, 15,34 % N, 1,76 % S, 24,99 % O.

Kitasato (28) gibt für das Phykoerythrin folgende Stickstofffraktionen in Prozenten des Gesamt-N an:

Amid-N	7,45	Arginin-N	10,12	Monamino-N	48,78
Humin-N	4,04	Histidin-N	4,00	Nichtamino-N	11,65
Cystin-N	4,70	Lysin-N	10,01		

Mit *Lauge* geben Phykoerythrinlösungen ein ganzes Farbenspiel, das je nach der Stärke und Konzentration der Lauge und des Farbstoffes und je nach der Temperatur von einer bloßen Farben- und Fluorescenzverminderung über ein Braunrot, Rotviolett, Violett, Blauviolett, Blaugrün mit braunroter Fluorescenz zu einem an Chlorophyll erinnernden intensiven Grün führt, das sich auch nach andauerndem Kochen mit etwas Natronlauge behauptet. Bei längerer Aufbewahrung aber geht die Farbe unter gleichzeitigem Verblassen und Verlust der Fluorescenz ins Gelbliche über. Eine schwach alkalische Kupfersulfatlösung gibt einer Phykoerythrinlösung eine violette an die Biuretreaktion erinnernde Farbe. Millons Reagens färbt grün. Ammonsulfid wirkt nur wie schwaches Ammoniak.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Phykoerythrin mit braunroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser oder Eisessig violett wird. Auch Bromwasser bewirkt anfänglich infolge der Säurewirkung eine rotviolette Verfärbung, bevor es entfärbt, ebenso schweflige Säure. Durch Licht werden Phykoerythrinlösungen, besonders rasch bei alkalischer Reaktion, entfärbt.

Genügend reines Phykoerythrin enthält nach Lemberg (44) in nennenswerter Menge nur Calcium (0,25 %); Magnesium und Eisen fand sich lediglich in Spuren vor. Das Calcium könnte als Gips nur adsorbiert sein. Sollte es aber als Calciumglobulat vorliegen, errechnet sich aus dem Kalkgehalt ein Äquivalentgewicht von etwa 8000 für das Phykoerythrin. The Svedberg (85) hingegen schloß aus der Sedimentationsgeschwindigkeit unter dem Einfluß einer sehr hohen Zentrifugalkraft auf ein Molekulargewicht von ca. 200000 für das Phykoerythrin, doch wurden dabei Molekülaggregate gemessen.

Eine nur Ammonsulfat enthaltende Phykoerythrinlösung hat ein p_H von etwa 6,5. Die Phykoerythrinkrystalle sind demnach Ammonium- oder Calciumverbindungen des Pigmentes. Durch Dialyse, Fällung mit Alkohol oder verdünnter Säure kann das Phykoerythrin gereinigt und salzfrei erhalten werden. Als solches läßt es sich am isoelektrischen Punkt (Fällungsoptimum) bei $p_H = 4{,}0$—$4{,}4$ auskrystallisieren. Zwischen p_H 4 und 3 bleibt das Phykoerythrin wieder gelöst und sonst unverändert, unter $p_H = 3$ vermindert sich seine Fluorescenz, und seine Farbe wird violett. Dieser Farbenumschlag ist selbst nach längerer Einwirkung der Säure durch Neutralisieren reversibel, und auch die Fluorescenz kehrt allmählich wieder. Der Farbenumschlag durch Säure beruht daher auf Salzbildung und nicht auf irreversibler Abspaltung der Farbkomponente. Lemberg (44) schließt aus diesem Verhalten, daß zwischen p_H 3—4 eine basischere Gruppe des Eiweißkomplexes im Phykoerythrin und erst unter p_H 3 die chromophore Gruppe selbst an der Salzbildung mit Säure teilnimmt.

Die Farbstoffkomponente des Phykoerythrins (Phykoerythrobilin) konnte bisher nicht völlig rein erhalten werden. Durch Oxydation geht sie über in die Farbkomponente des Phykocyans, das Phykocyanobilin (Lemberg [44]).

Vorkommen. Das hier beschriebene Phykoerythrin hat Kylin (38) in 20 Florideen nachgewiesen. Es kommt auch in den den Rhodophyceen nahestehenden Bangiaceen vor. Bocat (1) gibt es für Oscillatoria cortiana, Wille (94) für Phormidium persicinum an.

Nicht fluorescierendes Phykoerythrin. Diese Phykoerythrinmodifikation, die KYLIN (38) für zwei Polysiphonia-Arten und Rhodomela subfusca angibt, soll nach LEMBERG (44) ein Gemisch von normalem fluorescierenden Phykoerythrin, das sich durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisation abscheiden läßt, und braunen wasserlöslichen Begleitpigmenten sein, die wahrscheinlich schon in der lebenden Zelle präformiert die braunrote Färbung dieser Algen bedingen. Nach den neuesten Untersuchungen KYLINS (33) an Polysiphonia urceolata handelt es sich aber doch um eine eigene Modifikation des Phykoerythrins mit schwächerer orangefarbener bis orangeroter Fluorescenz. Vom typischen Florideenrot unterscheidet es sich auch spektral darin, daß von den drei ungefähr an den gleichen Stellen liegenden Absorptionsbändern das dritte Band im Blau das kräftigste ist (Abb. 63). Seine Maxima liegen bei λ 568, λ 538 und λ 497 μμ, die Minima bei λ 553 und λ 513 μμ. KYLIN (33) vermutet es bei allen typischen Rhodomelaceen, hingegen nicht bei den beiden Unterfamilien mit den Gattungen Laurentia und Chondria bzw. Dasya und Heterosiphonia.

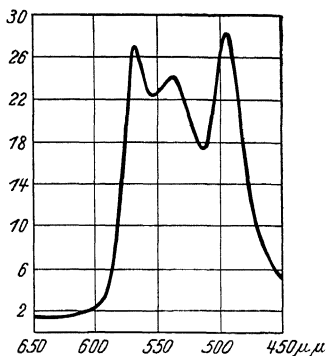



Abb. 63. Nicht fluorescierendes Phykoerythrin aus Polysiphonia nach KYLIN (33).

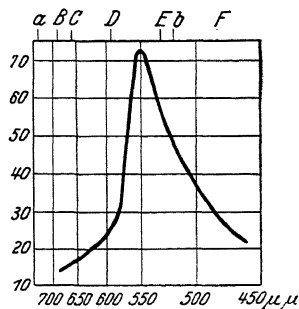



Abb. 64. Cyanophyceen-phykoerythrin nach BORESCH (4).

Cyanophyceenphykoerythrin (BORESCH [4]). Farbe: rosarot bis carminrot, blaustichig. Fluorescenz: prächtig orangegelb. Absorptionsspektrum (s. Abb. 64): Ein Band im Grün mit dem Maximum bei etwa λ 552 μμ. Die Nebenmaxima des Florideenrotes fehlen hier.

Vorkommen. Allein oder fast ausschließlich in dem rotgefärbten zu den Bangiaceen gestellten Porphyridium cruentum, in den mehr weniger braunviolett tingierten Cyanophyceen Phormidium luridum GOM. var. violacea, var. fusca, Microchaete tenera, in einer Nostocart, in vielen Cyanophyceen von mehr weniger olivgrüner Farbe neben dem blaugrünen Phykocyan. KYLIN (33) fand dieses einbändige Phykoerythrin auch in einer marinen Dermocarpa-Art von braunroter Färbung.

DANILOV (10) gibt für Cyanophyceen noch ein zweites *rotes* Chromoproteid an mit einem einzigen Absorptionsstreifen zwischen λ 580—560 μμ, das von dem vorgenannten Cyanophyceenphykoerythrin verschieden sein soll.

Blaugrünes Phykocyan (KYLIN [38]). Farbe: Bei geringer Konzentration blaugrün bis grün, bei größerer blau-blauviolett-violett.

Absorption (s. Abb. 65): Ein Band im Orange zwischen C und D mit dem Maximum bei λ 624—618 μμ. Nach BORESCH (4) liegt es zwischen λ 625—621 μμ, nach THE SVEDBERG und KATSURAI (86) bei λ 615 μμ. Auch die maximale Absorption des von LEMBERG (34) untersuchten Noriphykocyans liegt bei λ 615 μμ und ist stärker als bei dem weiter unten angeführten blauvioletten Phykocyan von Ceramium (s. S. 1405). DHÉRÉ (12) gibt die Mitte des Absorptionsbandes mit λ 625 an.

Fluorescenz: prächtig dunkelcarminrot. Nach DHÉRÉ (12) liegt die Medianachse des Fluorescenzbandes bei λ 655 (Aphanizomenon-Phykocyan).

Krystalle: Hexagonale Rhomboeder, bei Noriphykocyan Krystalle von Prismen- und Rhombenform.

Der von THE SVEDBERG (85) angegebene Wert für das kleinste beobachtete Micellargewicht dieses Phykocyans (34500) stimmt gut mit dem von LEMBERG (46) aus dem Cyanobilingehalt berechneten Mindestmolekulargewicht (30000) überein.

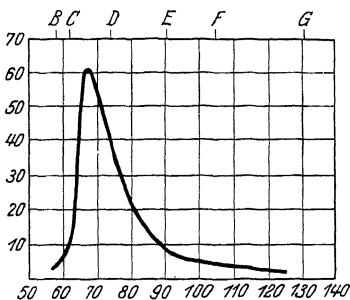



Abb. 65. Blaugrünes Phykocyan nach KYLIN (38).

Die Farbstoffkomponente des Phykocyans, das *Phykocyanobilin*, extrahierte LEMBERG (47) nach kurzer Spaltung des blaugrünen „Nori"phykocyans mit heißer konzentrierter Salzsäure unter Ausschluß des Luftsauerstoffes aus der verdünnten Lösung mit Chloroform. Das Phykocyanobilin ließ sich aus Chloroform-Benzol in einer CO_2-Atmosphäre in derben tiefdunkelblauen Prismen mit starkem roten Oberflächenschimmer ausscheiden (Weiteres darüber s. S. 1401).

Vorkommen. Nach KYLIN (37) in Batrachospermum Gallaei, Lemanea fluviatilis und Calothrix spec. (hier nicht krystallisiert), nach LEMBERG (43) auch in Porphyra tenera („Nori"). Nach BORESCH (4) in zahlreichen Cyanophyceen von blaugrüner oder spangrüner Farbe, wo dieses Phykocyan allein auftritt, so auch jüngst wieder in Aphanizomenon flos aquae (THE SVEDBERG und KATSURAI [86]); gesellt sich dazu Phykoerythrin, wird die Lagerfärbung solcher Cyanophyceen olivgrün, braun bis rot.

Blaues Phykocyan (MOLISCH [63], KYLIN [38]). Farbe: Bei geringer Konzentration hellblau grünstichig, bei größerer Konzentration indigoblau-blauviolett-violett.

Fluorescenz: prachtvoll dunkelcarminrot.

Absorption: 2 Absorptionsbänder (s. Abb. 66), I. im Orange zwischen C und D mit dem Maximum nach KYLIN bei 615—610, nach MOLISCH bei 635—605 $\mu\mu$, II. im Gelbgrün zwischen D und E mit dem Maximum nach KYLIN bei 577—573, nach MOLISCH bei 580—560 $\mu\mu$.

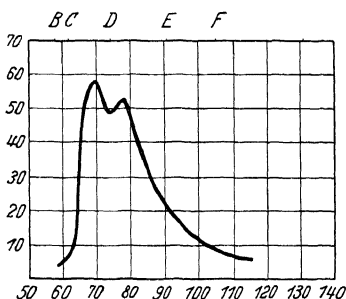



Abb. 66. Blaues Phykocyan aus Pharmidium nach KYLIN (38).

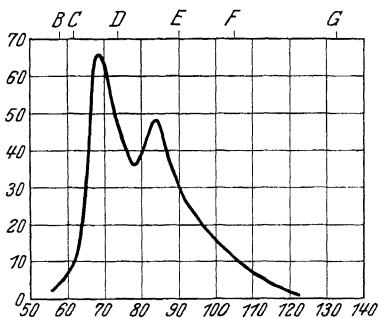



Abb. 67. Blauviolettes Phykocyan aus Ceramium nach KYLIN (41).

Nicht krystallisiert. Es könnte nach BORESCH (4) ein Gemisch von blaugrünem Phykocyan und Cyanophyceenphykoerythrin sein.

Vorkommen. Nach MOLISCH in einer Oscillaria-Art, nach KYLIN in Phormidium spec., bei Cyanophyceen wahrscheinlich verbreitet.

Blauviolettes Phykocyan (KYLIN [38, 39], SVEDBERG und LEWIS [87]). Farbe: Bei geringer Konzentration der Lösung hellblau, bei größerer blauviolett-violett-rotviolett.

Absorptionsspektrum (s. Abb. 67):

I. Maximum im Orange zwischen C und D bei KYLIN (39) 618—613, bei LEMBERG (44) ca. 615; Minimum bei KYLIN (39) 573, bei LEMBERG (44) ca. 583. II. Maximum im Grün zwischen D und E bei KYLIN (39) 553—549, bei LEMBERG (44) ca. 550.

Fluorescenz: prachtvoll dunkelcarminrot, nicht ganz so stark wie beim Phykoerythrin, die Grenze ihrer Wahrnehmbarkeit im Tageslicht liegt bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-6}$.

Krystalle aus Ceramium: Rhombische Tafeln, anisotrop, stark dichroitisch, längs der kleineren Diagonale blau, längs der größeren violett. Bei längerer trockener Aufbewahrung Umwandlung in zum Teil optisch isotrope Pseudomorphosen.

Aus der dem Phykoerythrin sehr ähnlichen Zusammensetzung des Phykocyans: 50,60% C, 6,90% H, 15,76% N, 1,69% S, 24,97% O schließt KITASATO (28) auf das Vorhandensein der gleichen Eiweißkomponente. THE SVEDBERG (85) bestimmte das Molekulargewicht des Phykocyans mit seiner Zentrifugierungsmethode zu 100000 (s. jedoch das beim Phykoerythrin S. 1402 Gesagte).

Das Phykocyan ist gegen Natronlauge noch unbeständiger als das Phykoerythrin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser oder Eisessig blau wird. Bromwasser vernichtet die Fluorescenz und entfärbt rasch. Ammonsulfid wirkt nicht ein, bewirkt nur ein Ausbleichen wie Ammoniak. Phykocyan in Lösung ist noch lichtempfindlicher als Phykoerythrin, auch ist es leichter hitzefällbar als Phykoerythrin.

Eine reine Phykocyanlösung hat ein p_H von etwa 6,1. In saurer Lösung wird die blaue Farbe etwas violettstichig und blässer, schon oberhalb $p_H = 3$ verschwindet die Fluorescenz, und auch das Fällungsoptimum liegt in einem höheren p_H-Bereich als das des Phykoerythrins (KYLIN [39]).

Vorkommen. Das hier beschriebene Phykocyan wurde wiederholt aus Ceramium rubrum gewonnen. Das in der Bangiacee Porphyra tenera enthaltene „Nori“phykocyan reiht LEMBERG (45) nunmehr dem vorbesprochenen grünblauen Phykocyan an, es ist aber nach LEMBERG (45) wahrscheinlich, daß es auch Norisorten mit Ceramiumphykocyan gibt, wie sie KITASATO (28) in Händen hatte.

Blauviolettes Phykocyan (MOLISCH [63]) aus Oscillatoria limosa mit carminroter Fluorescenz und 3 Absorptionsbändern: I λ 655—650, II λ 635—600, III λ 575—530 $\mu\mu$. Diese Alge liefert jedoch nach BORESCH (4) einen Extrakt mit nur 2 Maximis (II und III), entsprechend einem Gemisch von blaugrünem Phykocyan und Cyanophyceen-Phykoerythrin.

Violettes Phykocyan (MOLISCH [63]) aus Scytonema Hofmanni von anilinvioletter Farbe und venetianischroter Fluorescenz, mit 4 Absorptionsbändern (II λ 630—600, III λ 575 bis 565, IV λ 555—540) könnte nach BORESCH (4) und DANILOV (10) auch ein Phykocyan-Phykoerythringemisch sein, ebenso wie die von MOLISCH (63) aus der Flechte Peltigera canina und aus der als Wasserblüte auftretenden Cyanophycee Oscillatoria rubescens DC. erhaltenen „Phykocyanmodifikationen“.

DANILOV (10) gibt für Cyanophyceen noch ein *grünblaues Phykocyan* mit der Maximalabsorption zwischen λ 640—620 $\mu\mu$ und ein *violettblaues Phykocyan* mit dem einzigen Absorptionsstreifen zwischen λ 620—600 $\mu\mu$ an.

g) Physiologie der Phykochromoproteide.

Die Bedeutung der das Chlorophyll begleitenden Phykochromoproteide für die Algen liegt nach allem in ihrer Rolle als Sensibilatoren für das vom Chlorophyll durchgelassene Licht. Denn die Absorptionsmaxima dieser Farbstoffe fallen gerade in die vom Chlorophyll relativ wenig absorbierten Spektralbezirke. HARDER (22) erwies die Beteiligung der Phykochromoproteide an der Assimilation einer Cyanophycee, Phormidium foveolarum; die in energiegleichem Lichte verschiedener Wellenlänge aufgezogene Alge assimilierte in der zu ihrer Eigenfarbe komplementären Lichtfarbe relativ besser als in irgendeiner anderen Lichtfarbe beliebiger Intensität. Auch für Rotalgen gibt WURMSER (100) eine Erhöhung der Assimilationsstärke im Grün durch Phykoerythrin an.

Durch den Besitz dieser Begleitpigmente sind solche Algen befähigt, an lichtarmen Orten zu vegetieren und in Wassertiefen vorzudringen, in denen das kurz-

wellige Licht vorherrscht (Engelmann [14], Oltmanns [70], Pascher [72], Geitler [19 b], Zimmermann [102], Ehrke [13], Montfort [64]).

Unterstützt wird diese Auffassung von der biologischen Bedeutung der Phykochromoproteide durch das gewissen Cyanophyceen, vielleicht auch manchen Rotalgen eigentümliche Vermögen, eine zur Farbe des einstrahlenden Lichtes mehr weniger komplementäre Färbung anzunehmen. Diese von Gaidukov (18) entdeckte und als „komplementäre chromatische Adaptation" bezeichnete Erscheinung beruht nach Boresch (3) im wesentlichen darauf, daß im roten Licht die Bildung des Phykocyans, im grünen Licht die des Phykoerythrins gefördert wird. Die so befähigte Alge nimmt dadurch im roten Licht eine blaugrüne, im grünen Licht eine rote Färbung an. Die Erscheinung, daß unter der Einwirkung eines bestimmten Strahlenbezirkes gerade jener Farbstoff sich anreichert, der diese Strahlenart am stärksten absorbiert, könnte als Autosensibilierung bezeichnet werden. Denn der entstehende Farbstoff selbst beschleunigt wie ein Sensibilator durch sein Lichtabsorptionsvermögen die zu seiner Bildung führenden Prozesse. In Rotalgen steigt mit zunehmender Meerestiefe und Verminderung der roten Strahlen der Phykoerythringehalt an, der Chlorophyllgehalt kann abnehmen. Doch betont Lubimenko (53), daß die Rolle dieser Pigmente nicht ausschließlich in einer besseren Ausnützung des Lichtes für die Assimilation bestehen kann.

Die Meeresalgen der Polarsee häufen mehr Pigmente an als die Algen des Schwarzen und Mittelländischen Meeres (Lubimenko [51], Hubbenet [23]). Niedrige Lichtintensitäten, wie sie z. B. in den Wintermonaten herrschen, sind der Anreicherung des Phykoerythrins in Rotalgen günstig, im Frühjahr sinkt der Phykoerythringehalt herab (Kylin [39], Lemberg [44]). Die etwa Ende Juni einsetzende und über den Sommer anhaltende Ergrünung und schließliche Vergilbung vieler Rotalgen beruht auf einer Zerstörung des Phykoerythrins und einem allmählichen Verlust des Chlorophylls unter Erhaltung der gelben Pigmente (Hubbenet und Voblikova [24]). Die Cyanophyceen werden in ganz ähnlicher Weise durch starkes Sonnenlicht gebleicht (Nadson [66]). Bei der hohen Lichtempfindlichkeit der Phykochromoproteide und der leichten Oxydierbarkeit der Phykobiline dürfte es sich bei diesen Farbänderungen in der Hauptsache um Photooxydationen handeln. Doch beobachtete Lemberg (44) bei Ceramium rubrum mit der Abnahme des Chromoproteidgehaltes im Frühjahr eine Zunahme des Phykocyananteiles an den Gesamtpigmenten, obwohl Phykocyan lichtempfindlicher ist als Phykoerythrin. Diese Beobachtung verdient aber erhöhtes Interesse durch die obenerwähnte Feststellung, daß die Farbstoffkomponente des Phykocyans um eine Oxydationsstufe höher steht als die des Phykoerythrins.

Endlich kann es bei Cyanophyceen zu einem durch den Abbau des Chlorophylls und der Chromoproteide hervorgerufenen Färbungswechsel nach Gelb kommen, wenn die Stickstoffquelle des Nährsubstrates erschöpft ist (Boresch [2], Magnus und Schindler [54]). Der Zusatz einer geeigneten stickstoffhaltigen Verbindung ermöglicht die Rückbildung der abgebauten Pigmente. Ähnlich wie bei dieser Stickstoffchlorose beobachtete Boresch (5) bei Phormidium Retzii Pigmentverlust infolge Eisenmangels.

D. Wasserlösliche Algenfarbstoffe anderer Art.

Es gibt unter den Conjugaten einige Algen, die in ihrem Zellsaft einen roten Farbstoff gelöst enthalten. Phykoporphyrin nannte Lagerheim (43) einen solchen in Zygnema purpureum vorkommenden purpurbraunen Farbstoff, der auch mit dem in Zygnema ericetorum vorkommenden übereinstimmen dürfte.

MAINX (56) extrahierte das Phykoporphyrin der Zygnema purpureum aus der von Chlorophyll befreiten, bei 30° getrockneten und zerriebenen Alge mit Wasser, in dem sich der Farbstoff sehr leicht löst. In organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Mit Ammonsulfat ist er nicht fällbar. Die mit in Lösung gehenden Gerbstoffe konnten durch Adsorption an Kupfercarbonatpulver entfernt werden. Die so gereinigte Farbstofflösung ist purpurrot gefärbt, fluoresciert graugelblich und läßt nur eine Endabsorption im Violett erkennen. Bei Zusatz verdünnter Säure schlägt die Farbe zunächst nach Grünlichblau um, durch weiteren Zusatz wird die Lösung entfärbt. Bei Neutralisation entsteht wieder die ursprüngliche Farbe. Alkalizusatz bewirkt erst bei hoher Konzentration eine Änderung des Farbtones nach Gelbrot. Weder durch Adsorption noch durch Ausschütteln gelang eine Trennung des Farbstoffes, der daher einheitlich sein dürfte. In Krystallen konnte er bisher nicht erhalten werden.

Außer für diese Conjugaten wird ein intensiv blauvioletter Zellsaft auch für die Schneealge Ancylonema Nordenskiöldii und für Mesotaenium angegeben (OLTMANNS [70] l. c. S. 363). Ein roter Farbstoff tritt endlich auch bei Bryopsis disticha in den großen Vacuolen der Fiederzweiglein zur Zeit der Spermatozoidenbildung auf.

Braune wasserlösliche Begleitpigmente, die bei der Extraktion mit den Phykochromoproteiden in Lösung gehen, finden sich bei Rotalgen in wechselnden Mengen und sind bei manchen Formen die Ursache der dunkeln braunschwarzen Färbung, wie z. B. bei Rhodomela subfusca (LEMBERG [44]). Diese nicht näher untersuchten Farbstoffe dürften also schon in den lebenden Algen präexistieren.

Ein postmortal entstehender Farbstoff ist hingegen das „*Phykophäin*“ der Fucoideen, das früher als ein wasserlöslicher Chromatophorenfarbstoff angesehen wurde. Es ist nichts anderes als das Oxydationsprodukt des Fucosans, eines gerbstoffähnlichen in den Fucosanblasen enthaltenen Stoffes, der sich besonders in ammoniakalischer Lösung rasch zu dem gelb- bis dunkelrotbraunen „Phykophäin“ oxydiert (KYLIN [42]). Es ist nicht unmöglich, daß auch das von SCHÜTT (79) für Peridineen angegebene wasserlösliche braune „Phykopyrrin“ ein derartiges postmortal entstehendes Pigment ist. Die Diatomeen geben keinen dem „Phykophäin“ ähnlichen Farbstoff an Wasser ab (MOLISCH [62]).

E. Membranfarbstoffe der Algen.

Es handelt sich um sehr wenig bekannte Pigmente, die ihren Sitz in der Membran gewisser Algen haben. So ist ein blauer Farbstoff in den Zellwänden gewisser Chroolepidaceen wie Chroolepus cyaneus und Phycopeltis nigra eingelagert. Verhältnismäßig am häufigsten scheinen sich gefärbte Hüllen und Scheiden bei den Cyanophyceen, besonders bei den an der Luft lebenden Formen vorzufinden (NAEGELI und SCHWENDENER [68]). Sie verleihen den Membranen von Chroococcaceen und Nostocaceen gelbe, blaue, auch rötliche Färbungen. *Gloeocapsin* ist ein bei der Gattung Gloeocapsa und einigen Fadenalgen auftretender Membranfarbstoff von roter oder blauer Farbe, der durch Kalilauge blau oder blauviolett, durch Salzsäure rot wird. Das *Scytonemin* in der Membran vieler Nostocaceen (Scytonema, Schizosiphon usw.) von gelber bis brauner Farbe wird durch Säuren grün, durch Laugen rotbraun und färbt sich nach CORRENS (8) mit Chlorzinkjod oder mit Jod und verdünnter Säure ähnlich wie Cellulose grauviolett bis violettschwarz. Vorbehandlung der Fäden mit Kalilauge verhindert trotz Auswaschung derselben die Färbung mit Chlorzinkjod.

Besser gekennzeichnet sind zwei von KYLIN (36) in Calothrix scopulorum aufgefundene Membranfarbstoffe der Cyanophyceen, die er

Fuscochlorin und Fuscorhodin

nennt. Sie verfärben die alkoholischen Extrakte aus dieser Alge gelbbraun bis olivbraun. Bei der Capillaranalyse der stärker alkoholischen Auszüge bildet das *Fuscorhodin* ein rotbraunes Band unmittelbar oberhalb des Myxorhodin-

bandes (s. S. 1388), das *Fuscochlorin* ein schwarzbraunes Band unmittelbar oberhalb des Carotinbandes. Mit 20proz. Salzsäure färbt sich das Fuscorhodinband grün, das Fuscochlorin verändert seine Farbe nur unbedeutend.

Zur Darstellung und Isolierung dieser chemisch vielleicht verwandten Farbstoffe verwendete Kylin (36) das zur Gewinnung der Carotinoide schon mehrmals mit Alkohol behandelte Calothrixmaterial. Eine neuerliche Extraktion mit Alkohol ergibt einen rotbraunen Auszug beider Farbstoffe, die bei Konzentrierung der alkoholischen Lösung in Krystallen ausfallen, Fuscorhodin in Drusen aus grauvioletten zugespitzten Tafeln, Fuscochlorin in langgestreckten, an den Enden quer abgestutzten Tafeln von brauner Farbe. Da das Fuscochlorin in Alkohol schwerer löslich ist als das Fuscorhodin, fällt das Fuscochlorin beim Auskühlen warm gewonnener alkoholischer Auszüge als ein krystallinischer Niederschlag zu Boden, der aus warmem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Nach dem Auskrystallisieren des Fuscochlorins läßt sich aus der Mutterlauge das Fuscorhodin mit Äther ausschütteln, in dem es sich mit purpurroter Farbe löst. Beim Verdampfen der Ätherlösung krystallisiert es aus und kann durch Umkrystallisieren aus Äther oder Ätheralkohol gereinigt werden.

Fuscochlorin löst sich ziemlich schwer in Alkohol, noch schwerer in Äther mit grüner Farbe, in Wasser und Petroläther ist es unlöslich. Schon ein kleiner Zusatz von Salzsäure zur grünen alkoholischen Fuscochlorinlösung bewirkt eine allmähliche Umfärbung der Lösung ins Rote, und beim Ausschütteln mit Äther wandert das veränderte Fuscochlorin mit roter Farbe in den Äther. Auch freie Alkalien verändern die grüne Farbe einer alkoholischen Fuscochlorinlösung nach Gelbbraun bis Rotbraun; nach Einwirkung von Natriumcarbonat läßt es sich durch Hinzufügung größerer Wassermengen erreichen, daß der Farbstoff beim Ausschütteln mit Äther wieder mit grüner Farbe in diesen eingeht (Dissoziation der entstandenen Natriumverbindung ?). Nach Einwirkung von Natronlauge hingegen geht das veränderte Fuscochlorin mit roter Farbe in den Äther über.

Fuscorhodin löst sich leicht in Alkohol und Äther mit purpurroter Farbe, in Wasser und Petroläther ist es unlöslich. Gegen Säure ist dieser Farbstoff nicht so empfindlich, erst 10—20proz. Salzsäure verändert seine Farbe vorübergehend ins Grüne bis Gelbbraune. Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Fuscorhodins mit etwas Natriumcarbonat wird der Farbton mehr braun, und der Farbstoff verliert das Vermögen, sich in Äther überschütteln zu lassen. Erst nach vorsichtigem Ansäuern geht er in den Äther, jedoch mit grüner (nicht roter) Farbe. Natronlauge verändert das Fuscorhodin schneller als Natriumcarbonat.

Literatur.

(*1*) Bocat, L.: Sur le pigment de l'Oscill. Cortiana rouge. Comptes rendus de la Soc. de biol. **64**, 101 (1908). — (*2*) Boresch, K.: Die Färbung von Cyanophyceen und Chlorophyceen in ihrer Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt des Substrates. Jahrb. Bot. **52**, 145 (1913). — (*3*) Die komplementäre chromatische Adaption. Arch. f. Protistenkde. **44**, 1 (1921). — (*4*) Die wasserlöslichen Farbstoffe der Schizophyceen. Biochem. Ztschr. **119**, 167 (1921). — (*5*) Ein neuer die Cyanophyceenfarbe bestimmender Faktor. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **38**, 286 (1920); **42**, 284 (1924). — (*6*) Über die Pigmente der Alge Palmellococcus miniatus var. porphyrea. Ebenda **40**, 288 (1922).

(*7*) Cohn, F.: Beiträge zur Physiologie der Phycochromaceen und Florideen. Arch. mikrosk. Anat. **3**, 44 (1867). — (*8*) Correns, C.: Über Dickenwachstum durch Intussuszeption bei einigen Algenmembranen. Flora **72**, 327 (1889).

(*9*) Danilov, A. N.: Das Phycocyan und Phycoerythrin auf Grund der Ergebnisse der Spektralanalyse. Bull. Jard. imp. bot. Pierre le Gr. **16**, 357 (1916). — (*10*) Hydrochrome der Cyanophyceen und Florideen. Ebenda **21**, 1 (1922). — (*11*) Dastur, R. H., u. N. A. Buhariwalla: Chlorophyll from tropicae plants and its determination by means of the spectrograph. Ann. of Bot. **42**, 949 (1928). — (*12*) Dhéré, Ch., u. M. Fontaine: Recherches sur la fluorescence des algues et de leurs constituants pigmentaires. Ann. de l'Inst. Océanogr. **10**, 249 (1931).

(*13*) Ehrke: Die Einwirkung der Temperatur und des Lichtes auf Atmung und Assimilation der Meeresalgen. Planta **9** (1929). — (*14*) Engelmann: Farbe und Assimilation. Bot. Ztg. **41** (1883). — (*15*) Euler, B. v., u. Mitarbeiter: A-Vitaminwirkungen der Lipochrome. Biochem. Ztschr. **203**, 370 (1928).

(*16*) Funk, G.: Notizen über Meeresdiatomeen. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**, 187 (1919).

(*17*) Gaidukov, N.: Über das Chrysochrom. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **18**, 331 (1900). — (*18*) Über den Einfluß farbigen Lichtes auf die Färbung der Oscillarien. Scripta bot. hort. Petrop. **22** (1903); Ber. Dtsch. Botan. Ges. **21**, 484, 517 (1903); **22**, 23 (1904); **24**, 1 (1906). — (*19a*) Geitler, L.: Über einige wenig bekannte Süßwasserorganismen mit roten oder blaugrünen Chromatophoren. Rev. Algol. **1924**, 357. — (*19b*) Mikrophyten-Biocoenose der

Fontinalisbestände am Lunzer Untersee. Internat. Rev. d. Hydrobiol. **1922**, 683. — (*20*) Studien über das Hämatochrom und die Chromatophoren von Trentepohlia. Österr. bot. Ztschr. **1923**, 76.

(*21*) Hansen, A.: Über Stoffbildung bei Meeresalgen. Mitt. Zool. Stat. Neapel **11**, 297 (1893). — (*22*) Harder, R.: Über die Bedeutung der Lichtintensität und Wellenlänge für die Assimilation farbiger Algen. Ztschr. f. Botanik **15**, 305 (1903). — (*23*) Hubbenet, E.: Quantitative analysis of the pigments of marine algae of Murman. Bull. de l'Inst. Lesshaft **13** (1927). — (*24*) Hubbenet, E., u. T. V. Voblikova: Zur Frage der Photosynthese der roten Algen, welche ihr Phycoerythrin eingebüßt haben. Ebenda **14** (1918).

(*25*) Karrer, P.: Über Carotinoidfarbstoffe. Ztschr. f. angew. Ch. **1929 II**, 918. — (*26*) Karsten, G.: Untersuchungen über die Familie der Chroolepideen. Ann. Jard. bot. Buitenzorg **10**, 1 (1891). — (*27*) Keve, E.: Über systematische Fehler der spektrophotometrischen Konzentrationsbestimmung in Farbstofflösungen bei gemischtem Licht. Biochem. Ztschr. **224**, 347 (1930). — (*28*) Kitasato, Z.: Biochemische Studien über Phykoerythrin und Phykocyan. Acta Phytochim. II **2**, 75 (1925); ref. Chem. Zentralblatt **1925 II**, 1284. — (*29*) Kohl, F. G.: Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze, S. 147. Leipzig 1912. — Die Farbstoffe der Diatomeen-Chromatophoren. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**, 124 (1906). — (*30*) Krukenberg, C. W.: Vergleichende physiologische Vorträge **1**. Heidelberg 1886. — (*31*) Kutscher, F.: Beitrag zur Kenntnis der Euglena sanguinea. Ztschr. f. physiol. Ch. **24**, 360 (1898). — (*32*) Kützing, Fr. T.: Phycologia generalis **1843**, 20ff. — (*33*) Kylin, H.: Einige Bemerkungen über Phykoerythrin und Phykocyan. Ztschr. f. physiol. Ch. **197**, 1 (1931). — (*34*) Über die gelben Chromatophorenfarbstoffe der höheren Pflanzen. Ebenda **157**, 148 (1926). — (*35*) Über die grünen und gelben Farbstoffe der Florideen. Ebenda **74**, 105 (1911). — (*36*) Über die carotinoiden Farbstoffe der Algen. Ebenda **166**, 39 (1927). — (*37*) Über die carotinoiden Farbstoffe der höheren Pflanzen. Ebenda **163**, 229 (1927). — (*38*) Über die roten und blauen Farbstoffe der Algen. Ebenda **76**, 397 (1912). — (*39*) Über Phycoerythrin und Phycocyan bei Ceramium rubrum. Ebenda **69**, 169 (1910). — (*40*) Ebenda **69**, 213 (1910). — (*41*) Ebenda **69**, 229 (1910). — (*42*) Zur Biochemie der Meeresalgen. Ebenda **83**, 171 (1913).

(*43*) Lagerheim, G. v.: Über das Phycoporphyrin, einen Conjugatenfarbstoff. Christiania Vidensk. Selk. Skr., Math.-naturwiss. Kl. **5**, 1 (1895); ref. Bot. Zentralblatt **64** (1895). — (*44*) Lemberg, R.: Die Chromoproteide der Rotalgen. Liebigs Ann. **461**, 46 (1928). — (*45*) Die Chromoproteide der Rotalgen. II. Spaltung mit Pepsin und Säuren. Isolierung eines Pyrrolfarbstoffes. Ebenda **477**, 195 (1930). — (*46*) Die Lichtextinktionen der Algenchromoproteide (Bemerkungen zu d. Arb. v. The Svedberg u. Katsurai). Biochem. Ztschr. **219**, 255 (1930). — (*47*) Pigmente der Rotalgen. Naturwissenschaften **17**, 541 (1929). — (*48*) Liebaldt, E.: Über die Wirkung wäßriger Lösungen oberflächenaktiver Substanzen auf die Chlorophyllkörner. Ztschr. f. Botanik **5**, 65 (1913). — (*49*) Linden, M. v.: Die gelben und roten Farbstoffe der Vanessen. Arch. f. Physiol. **98**, 1 (1903). — (*50*) Lubimenko, V. N.: Sur la quantité de la chlorophylle chez les algues marines. C. r. d. l'Acad. des sciences **179**, 1073 (1924); ref. Chem. Zentralblatt **1925 I**, 534. — (*51*) Sur l'adaptation chromatique chez les algues marines. Bull. de l'Inst. Lesshaft **12** (1926). — (*52*) Un nouvel appareil pour la spectros opie et la spectrocolorimétrie. Borodins Jubil.-Festschr. **1917**. — Über die spektrocolorimetrische Methode bei der quantitativen Bestimmung der Pflanzenpigmente. Ztschr. ind. Abstammgs.- u. Vererbgslehre Suppl.-Bd. 2, 1058 (1928). — (*53*) Lubimenko u. Tikhovskaia: Recherches sur la photosynth. et l'adaptation chromatique chez les algues marines. Verh. biol. Stat. Sebastopol d. Akad. Wiss. URSS. **1**, 153 (1928).

(*54*) Magnus, W., u. B. Schindler: Über den Einfluß der Nährsalze auf die Färbung der Oscillarien. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **30**, 314 (1912); Ztschr. f. Botanik **5**, 497 (1913). — (*55*) Mainx, F.: Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Engleninen, I. Teil. Arch. f. Protistenkde. **60**, 306 (1927). — (*56*) Über eine Zygnemacee mit rotem Zellfarbstoff. Lotos **71**, 183 (1923). — (*57*) Marchlewski, L.: Bemerkung zu der Arbeit von H. Kylin usw. Ztschr. f. physiol. Ch. **75**, 272 (1911). — (*58*) Mevius, W.: Beiträge zur Kenntnis der Farbstoffe und Membranen von Haematococcus pluvialis. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **41**, 237 (1923). — (*59*) Molisch, H.: Das Phycoerythrin, seine Krystallisierbarkeit. Bot. Ztg. **52**, 177 (1894). — (*60*) Die Krystallisation und der Nachweis des Xanthophylls (Carotins) im Blatte. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **14**, 27 (1896). — (*61*) Über den braunen Farbstoff der Phaeophyceen und Diatomeen. Bot. Ztg. **1894**, 177. — (*62*) Über den braunen Farbstoff der Phaeophyceen und Diatomeen. Ebenda **63**, 131 (1905). — (*63*) Untersuchungen über das Phycocyan. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I **115**, 795 (1906). — (*64*) Montfort, C.: Die photosynthetischen Leistungen litoraler Farbentypen in größerer Meerestiefe. Jahrb. wiss. Bot. **72**, 776 (1930).

(*65*) Nadson, G.: Die perforierenden Algen und ihre Bedeutung in der Natur. Scripta Botanica Petersburg **18**, 15 (1900). — (*66*) Über den Einfluß der Lichtstärke auf die Färbung der Algen. Bull. imp. jard. bot. Petersbourg **1908**. — (*67*) Über Pilzfarbstoffe. Scripta

Botanica Petersburg 3, 515 (1892). — (68) NÄGELI, C., u. L. SCHWENDENER: Das Mikroskop usw., 2. Aufl., S. 505. Leipzig 1877. — (69) NAKANO, H.: Untersuchungen über die Entwicklungs- und Ernährungsphysiologie einiger Chlorophyceen. Publ. Univ. Tokyo **1916**.

(70) OLTMANNS, F.: Morphologie und Biologie der Algen **3**. Jena 1923. — (71) OSBORNE, T. B.: Ergebn. d. Physiol. **10**, 62 (1910).

(72) PASCHER, A.: Über das regionale Auftreten roter Organismen. Bot. Arch. **3**, 311 (1923). — (73) PRINGSHEIM, E. G.: Die Ernährung von Haematococcus pluvialis. Beitr. z. Biol. d. Pflanzen **12**, 413 (1914). — (74) Kulturversuche mit chlorophyllführenden Mikroorganismen. 1. Mitt. Die Kultur von Algen in Agar. Beitr. z. Biol. d. Pflanzen **11**, 305 (1912). — 5. Mitt. Methoden und Erfahrungen. Ebenda **14**, 283 (1920/26). — Algenkultur. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, Teil 2, 377. — (75) PRINGSHEIM, E. G., u. F. MAINX: Untersuchungen über Polytoma uvella. Planta **1**, 589 (1926).

(76) SCHERTZ, F. M.: The pure pigments, Carotin and Xanthophyll, and the Tswetts adsorption method. Plant physiol. **4**, 337 (1929). — (77) SCHRÖDER, BR.: Über Seebälle. Naturwissenschaften **8**, 799 (1920). — (78) SCHULTZ, F. N.: Ztschr. f. allg. Physiologie **3**, 91 (1903). — (79) SCHÜTT, F.: Über Peridineenfarbstoffe. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **8**, 9 (1890). — (80) SENN, G.: Physiologische Untersuchungen über Trentepohlia. Verh. schweiz. naturforsch. Ges. **1** (1911). — (81) SORBY, H. C.: On comparative vegetable Chromatology. Proc. roy. Soc. **21**, 442 (1873). — (82) STERN, K.: Untersuchungen über Fluorescenz usw. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **38**, 28 (1920). — (83) STOKES, G. G.: On the supposed Identity of Biliverdin with Chlorophyll etc. Proc. Roy. Soc. **13**, 144 (1864).

(84) TAMMES, T.: Über die Verbreitung des Carotins im Pflanzenreich. Flora **87**, 218 (1900). — (85) THE SVEDBERG: Über die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Zentrifugierung. Ztschr. f. physik. Ch. **127**, 51; ZSIGMONDY-Festschr. (Erg.-Bd. zu Kolloid-Ztschr. **36**), 53 (1925); ref. Chem. Zentralblatt **1927 II**, 959, 1736. — (86) THE SVEDBERG u. T. KATSURAI: Die Molekulargewichte des Phycoerythrins und Phycocyans von Aphanizomenon flos aquae. Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 3573 (1929); zit. nach KYLIN (33). — (87) THE SVEDBERG u. LEWIS: Ebenda **50**, 525 (1928); zit. nach KYLIN (33). — (88) TSWETT, M.: Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **24**, 235 (1906). — (89) Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Ebenda S. 316. — (90) Über den makro- und mikrochemischen Nachweis des Carotins. Ebenda **29**, 630 (1911). — (91) Über REICHERTS Fluorescenzmikroskop usw. Ebenda **29**, 744 (1911). — (92) Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe. Ebenda **24**, 235 (1906).

(93) WEIGERT, F.: Über Absorptionsspektren und über eine einfache Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1496 (1916). — (94) WILLE, N.: Phykoerythrin bei den Myxophyceen. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **40**, 188 (1922). — (95) WILLSTÄTTER, R., u. J. H. PAGE: Über die Pigmente der Braunalgen. Liebigs Ann. **404**, 237 (1914). — (96) WILLSTÄTTER, R., u. A. STOLL: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. — (97) Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918. — (98) WILSCHKE, A.: Über die Fluorescenz der Chlorophyllkomponenten. Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **31**, 338 (1914). — (99) WISSELINGH, C. VAN: Über die Nachweisung und das Vorkommen von Carotinoiden in der Pflanze. Flora **107**, 371 (1915). — (100) WURMSER, R.: Recherches sur l'assimilation chlorophyllienne. Paris 1921; ref. Bot. Zentralblatt, N. F. 1, 137 (1922).

(101) ZEYNECK, R. v.: Über den blauen Farbstoff aus den Flossen des Crenilabrus pavo. Ztschr. f. physiol. Ch. **34**, 148 (1901); **36**, 568 (1902); Monatshefte f. Chemie **34**, 535 (1913). — (102) ZIMMERMANN, W.: Über Algenbestände in der Tiefe des Bodensees. Ztschr. f. Botanik **10**, 32 (1927). — (103) ZOPF: COHNS Hämatochrom ein Sammelbegriff. Biol. Zentralblatt **25**, 417 (1895). — (104) Über das Polycystin usw. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **18**, 461 (1900).

33. Pilz- und Bakterienfarbstoffe.

Von **FRITZ KÖGL**, Utrecht.

Zusammenfassende Darstellungen.

CZAPEK, F.: Biochemie der Pflanzen **3**, 369—379. Jena: G. Fischer 1921.

ZELLNER, J.: Chemie der höheren Pilze, S. 138—174. Leipzig: W. Engelmann 1907.

Literaturangaben über die vor dem Jahre 1914 erschienenen Arbeiten sind in diesen beiden Werken aufzusuchen.

Von den zahlreichen Farbstoffen der höheren Pilze ist bisher nur ein kleiner Bruchteil untersucht worden. Ältere Arbeiten beschränken sich meist auf Versuche zur Isolierung und auf eine kurze Beschreibung physikalischer und che-

mischer Eigenschaften; in keinem Fall hatte sich die Konstitution oder die Zugehörigkeit zu einer bekannten Farbstoffgruppe sicherstellen lassen. Der geringe Farbstoffgehalt, die schwierige Beschaffung und die Hinfälligkeit des Ausgangsmaterials hemmen auch heute noch eine eingehende chemische Bearbeitung des Gebietes.

Es war nicht vorauszusehen, ob die parasitisch bzw. saprophytisch lebenden Pilze andere Farbstoffe hervorbringen als die assimilierenden Pflanzen. Jedenfalls schien es bei der großen Abhängigkeit vom Substrate von vornherein zweifelhaft, ob sich bei den Pilzfarbstoffen ebenso enge verwandtschaftliche Beziehungen wie bei den Blütenfarbstoffen ergeben würden. Die geringe Zahl von Farbstoffen, deren Konstitution in den letzten Jahren sichergestellt werden konnte, läßt eine Beantwortung dieser Fragen noch nicht zu. F. KÖGL (11—20) und seine Mitarbeiter haben bisher bei den höheren Pilzen nur stickstofffreie Verbindungen vom Oxychinontyp angetroffen. Die Farbstoffe des blutroten Hautkopfs (Dermocybe sanguinea WULF) und der bläuenden Boleten sind Derivate des Anthrachinons; die Farbstoffe des Polyporus nidulans PERS., des Samtfuß (Paxillus atrotomentosus BATSCH) und des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.) wurden als Abkömmlinge des 2,5-Diphenylchinons erkannt. Es ist bemerkenswert, daß Verbindungen dieser Gruppe im übrigen Pflanzenreich noch nicht aufgefunden worden sind. Aus Xylindein und Thelephorsäure haben F. KÖGL und seine Mitarbeiter beim Abbau Phenanthren erhalten. Während zahlreiche natürliche Anthrachinonfarbstoffe bekannt geworden sind, hatte man bisher in der Natur niemals Phenanthrenfarbstoffe angetroffen.

Über die Bakterienfarbstoffe liegen nur wenige chemische Untersuchungen vor. F. WREDE (33) hat in dem blauen Farbstoff des Bacillus Pyocyaneus das erste natürlich vorkommende Phenazinderivat aufgefunden. Vor kurzem haben F. KÖGL (21) und J. J. POSTOWSKY auch das grüne Stoffwechselprodukt des Bacillus Chlororaphis als Phenazinabkömmling identifiziert.

Da chemische Gesichtspunkte noch nicht zu einer Einteilung des Stoffes ausreichen, sind im folgenden die einzelnen Verbindungen nach den Farben Rot, Rotgelb, Gelb, Braun, Grün, Blau, Violett angeführt.

A. Pilzfarbstoffe.

a) Rote und rotgelbe Pilzfarbstoffe.

1. Muscarufin
(aus *Amanita muscaria* L.).

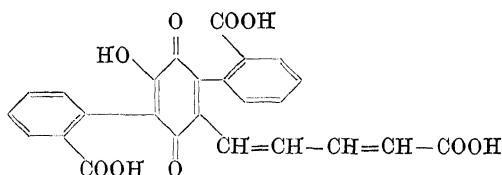
Über den rotgelben Farbstoff des Fliegenpilzes findet sich in der Literatur eine kurze Angabe von ZELLNER, in der über Löslichkeit[1] und über einige Reaktionen der Farbstoffextrakte berichtet wird. Über die Konstitution des Farbstoffes hat eine Arbeit von F. KÖGL (18) und H. ERXLEBEN Klarheit gebracht.

Isolierung des Muscarufins. Von etwa 300 kg Fliegenpilzen wurden die roten Häute der Pilzhüte abgezogen und kalt mit Alkohol extrahiert. Aus den rötlichbraunen Lösungen läßt sich der Farbstoff ziemlich vollständig mit Silbernitrat ausfällen. Das Silbersalz wird zweckmäßig unter Ausschluß des Tageslichtes aufgearbeitet. Es ist — im Gegensatze zum Bleisalz — gut filtrierbar. Nach dem

[1] Nach einer älteren französischen Arbeit von GRIFFITHS soll sich der Farbstoff mit Chloroform und Äther extrahieren lassen; diese Angabe ist unverständlich. GRIFFITHS hatte neben dem roten Farbstoff noch einen grünen beobachtet, jedoch beide nur als Lösungsrückstände analysiert, so daß seinen Formeln keine Bedeutung zukommt.

Auswaschen und Trocknen wird mit chlorwasserstoffhaltigem Methanol zerlegt und vom Silberchlorid abfiltriert. Während die Rohextrakte an der Luft ziemlich rasch mißfarbig werden, sind die über das Silbersalz erhaltenen Methanollösungen durchaus beständig. Sie werden im Vakuum eingedampft, der verbleibende Sirup in wenig Wasser aufgenommen und zur Entfernung von Begleitsäuren erschöpfend mit Äther, dann mit Chloroform extrahiert. Die wäßrige Farbstofflösung wird mehrmals mit Aceton gefällt. Die Fällung krystallisiert schließlich beim Anreiben mit Alkohol in orangeroten Nadeln. Die erhaltenen Krystalle (0,8 g) stellen sicher die eigentliche rote Farbstoffkomponente dar, da der vorher rotbraune Sirup nach der Krystallisation mißfarben grünstichig wird. Die Lösung des reinen Muscarufins gibt mit Alkalien einen Farbumschlag nach blaustichig Rot, während die Rohextrakte keine Indicatoreigenschaften zeigen. Es ist daher wahrscheinlich, daß der Farbstoff ursprünglich als Glucosid vorliegt und das betreffende Phenolhydroxyl erst bei der Aufarbeitung freigelegt wird.

Muscarufin hat die Zusammensetzung $C_{25}H_{16}O_9$. Es enthält eine phenolische Hydroxylgruppe und drei Carboxyle; die verbleibenden zwei Sauerstoffatome stehen in einem Chinonsystem. Mit diesen Befunden und mit den Ergebnissen des Abbaus steht folgendes Formelbild in Einklang:

O COOH
HO
CH=CH—CH=CH—COOH
COOH O

Es erklärt:

1. Die Bildung von Terphenyl (p-Diphenylbenzol) bei der Zinkstaubdestillation.
2. Die Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff bei der Hydrierung.
3. Die Bildung von ca. 1,4 Mol. o-Phthalsäure und von Adipinsäure bei der Oxydation des Hexahydro-muscarufins.
4. Die Addition von Maleinsäureanhydrid an Triacetyl-leuko-muscarufin (Nachweis der konjugierten Doppelbindungen in der Seitenkette).

Nachweis. Muscarufin bildet rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 275°, Monoacetyl-muscarufin gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 197°, Triacetyl-leuko-muscarufin farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 184°.

Das Spektrum des Muscarufin-Natriumsalzes zeigt in 0,0001 molarer Lösung eine Auslöschung von 558—455; das Maximum liegt bei 502.

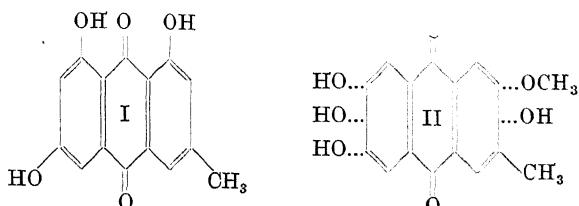
2. Emodin und Dermocybin
(aus *Dermocybe sanguinea* WULF).

Der blutrote Hautkopf enthält nach einer Untersuchung von KÖGL (12) und POSTOWSKY einen rotgelben und einen roten Farbstoff, die beide krystallisiert erhalten wurden. Die rotgelbe Verbindung ist identisch mit *1, 6, 8-Trioxy-3-methylanthrachinon* ($C_{15}H_{10}O_5$), dem ziemlich häufig in Phanerogamen aufgefundenen *Frangula-Emodin* (I); seine Konstitution ist durch die Synthese bewiesen.

Der rote Farbstoff, das *Dermocybin*, besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_7$. Er gibt bei der Mikrozinkstaubdestillation β-Methyl-anthracen, ist also ebenfalls ein Derivat des β-Methyl-anthrachinons.

Letzteres ist hier durch vier Oxygruppen und eine Methoxylgruppe substituiert (II), jedoch ist die Stellung dieser Substituenten bisher nicht bekannt.

OH O OH
I
HO CH_3
O

HO... ...OCH_3
HO... II ...OH
HO... CH_3
O

Eigenschaften und Nachweis.

Emodin, aus Eisessig glänzende, rotgelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 253—254°.

Spektrum in konzentrierter H_2SO_4:
nach Vorbeschattung 547,6—527,1—509,7—480,3; Endabsorption 419. Durch Ace-
(527,1—509,7: Leichte Aufhellung)
tylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Triacetyl-emodin vom Schmelzpunkt 197°.

Dermocybin. Aus Eisessig kleine rote Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229°. Der Farbstoff löst sich gut in Pyridin, Eisessig, Alkohol, Äther, dagegen schwer in Ligroin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Die Farbe der Lösungen ist dunkelrot, in konzentrierter Schwefelsäure sehr intensiv violett, in Laugen schön rotviolett. Chromgebeizte Wolle wird violettstichig rot gefärbt.

Spektrum in konzentrierter Schwefelsäure:
Breiter Streifen von 596,8—501,8; Endabsorption 429;
bei starker Verdünnung 587,6—540,0; Endabsorption 418.
Spektrum in n/10 NaOH:
Vorbeschattung ab 575,9; — deutlicher Streifen 568,4—545,4, weiterhin Beschattung, die sich von 527,3—507 zu einem Streifen verstärkt. Endabsorption 413,2.

Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure läßt sich Tetra-acetyl-dermocybin vom Schmelzpunkt 182° erhalten.

Der Farbstoff des nahe verwandten Pilzes Dermocybe cinnabarina ist dem Dermocybin sehr ähnlich, aber nicht mit ihm identisch.

Isolierung. Die zerkleinerten und getrockneten Pilze werden möglichst fein zermahlen und mit heißem Äthylalkohol erschöpfend extrahiert. Der alkoholische Auszug wird nach dem Eindampfen mit 3proz. Ammoniaklösung aufgenommen und filtriert. Die rote Lösung wird angesäuert, die braune amorphe Fällung abfiltriert und wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird auf dem Wasserbad getrocknet und in wenig warmem Pyridin gelöst. Die tiefbraune Lösung wird abgesaugt und das Filtrat mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Die Lösung nimmt hierbei eine violettstichig rote Farbe an und das Frangula-Emodin fällt in gelben Nadeln quantitativ aus. Nach mehrstündigem Stehen wird filtriert und im Filtrat das Dermocybin durch Zusatz verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die braunen Flocken werden nach Filtrieren, Auswaschen und Trocknen mit Chloroform extrahiert. Aus der konzentrierten roten Chloroformlösung scheidet sich Dermocybin beim Erkalten in glitzernden Krystallen ab. Die Ausbeute an Emodin beträgt 3 %, die an Dermocybin 0,2—0,4 % des trockenen Pilzpulvers.

3. Luridussäure
(aus *Boletus luridus* SCHAEFF.).

Luridussäure, der Farbstoff des Hymeniums von Boletus luridus wurde im Jahre 1885 von BÖHM krystallisiert erhalten. Die Verbindung ist stickstofffrei, die Analyse ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen 48,53 % C und 4,49 % H. Die Konstitution des Farbstoffes[1] ist unbekannt.

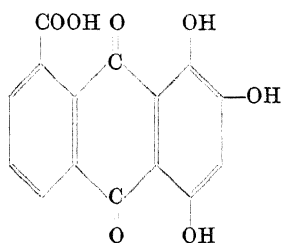
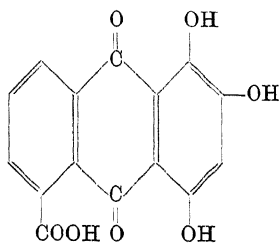
Eigenschaften und Nachweis. Aus wäßriger Lösung scheiden sich bordeauxrote Krystalle ab, die an der Luft beständig sind. Die krystallisierte Luridussäure ist in fast allen Lösungsmitteln leicht mit gelber Farbe löslich. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer, besitzt einen widerlich adstringierenden Geschmack, und färbt die Epidermis gelb. Die Säure hat einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch; sie scheint auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig zu sein. Die Krystalle beginnen bei 150° zu schmelzen, sind aber erst bei 170° ganz flüssig geworden. Wird die sehr verdünnte wäßrige Lösung mit einem Tropfen Sodalösung versetzt, so entsteht nach einiger Zeit eine prachtvoll smaragdgrüne Färbung, die allmählich in reines tiefes Indigoblau übergeht. Neutralisiert man jetzt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die Lösung purpurrot. Die indigoblaue Lösung wird an der Luft allmählich schmutzig grünbraun. Alkalilauge zersetzt sehr rasch. Mit Jodtinktur färbt sich die wäßrige Lösung dunkelblau. Mit Eisenchlorid wird die stark verdünnte wäßrige Lösung purpurviolett. Bleiacetat erzeugt einen orangeroten Niederschlag, der beim Trocknen olivgrün wird.

Isolierung. Die zerkleinerten Pilze werden bei Ofenwärme möglichst rasch getrocknet und gepulvert. Es wird mit Äther und hierauf mit Alkohol extrahiert. Nach Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein teilweiser harziger Rückstand; es wird nun Wasser zugefügt und vom Harz, sowie nach eintägigem Stehen von einer Mannitkrystallisation, abfiltriert. Das dunkelrotbraune Filtrat wird mit Bleiessig in zwei Fraktionen gefällt. Die unreinere erste Fällung ist schmutzigbraun, die zweite lebhaft orange gefärbt. Nach gründlichem Auswaschen wird bei gelinder Wärme getrocknet und dann das olivgrüne Pulver zur Entfernung von mitgerissenem Harz erschöpfend mit Alkohol extrahiert. Zur Gewinnung des Farbstoffes wird die trockene und fein zerriebene Bleiverbindung mit verdünnter Schwefelsäure zu einem zähen Teig angerührt. Beim Ausschütteln mit viel absolutem Äther erhält man eine dunkelpurpurrote Lösung, aus der sich beim Eindunsten zu Büscheln und Sphäroiden vereinigte bordeauxrote Nadeln und Prismen abscheiden. Zur Reinigung wird wiederholt aus Wasser umkrystallisiert.

4. Boletol
(aus *Boletus cyanescens* BULL., *B. luridus* SCH., *B. satanas* LENZ, *B. pachypus* FR., *B. lupinus* FR.).

Die genannten Boleten sind an den Stielen bzw. Röhrenmündungen rot gefärbt; sehr charakteristisch ist die rasch eintretende Blaufärbung des gelblichen Fleisches bei frischen Bruch- oder Schnittstellen. BERTRAND hat den Farbstoff dieser Pilze im Jahre 1902 krystallisiert erhalten. Aus seinen Angaben läßt sich die Identität mit BÖHMS Luridussäure nicht mit Sicherheit erkennen; die Konstitution des Boletols ist bisher ebenfalls unbekannt geblieben. In einer unveröffentlichten Arbeit von F. KÖGL und W. B. DEYS ist der Farbstoff aus *Boletus satanas* und aus *Boletus badius* FR. isoliert und die Konstitution des Boletols untersucht worden.

[1] Siehe auch Boletol.

Boletol besitzt die Formel $C_{15}H_8O_7$; bei der Acetylierung entsteht ein Triacetat, bei der reduzierenden Acetylierung ein Pentaacetat; der Farbstoff enthält also drei Hydroxylgruppen und ein chinoides System. Die beiden letzten Sauerstoffatome liegen in einer Carboxylgruppe vor. Die Mikrozinkstaubdestillation lieferte Anthracen, die Natronkalkdestillation Purpurin. Die Zahl der hiernach möglichen Formeln ließ sich durch das Ergebnis des oxydativen Abbaues noch weiter einschränken: Bei der Oxydation mit Hydroperoxyd in alkalischer Lösung entsteht Hemimellithsäure. Aus diesen Befunden ergeben sich für Boletol die beiden folgenden Strukturbilder, zwischen denen experimentell noch nicht entschieden ist:

Eigenschaften und Nachweis. Boletol krystallisiert aus Äther in feinen roten roten Nadeln, die bei 275—280° verkohlen. Die reine Verbindung ist in Petroläther unlöslich, in kaltem Wasser mäßig, in kaltem Alkohol und Äther besser löslich. In der Hitze löst sich Boletol dagegen in diesen Lösungsmitteln sehr leicht, und man muß fast zur Trockene eindampfen, um es wieder in Krystallen zu erhalten.

Nachweis. Als empfindlichster Nachweis dient die unbeständige Blaufärbung, welche die wäßrigen Lösungen von Boletol mit einem oxydasehaltigen Extrakt (z. B. Preßsaft aus Kartoffeln) geben. Wie BERTRAND angegeben hat, scheint die Blaufärbung der frischen Bruchstellen des Pilzes und die erwähnte Farbreaktion auf der Bildung des Alkali- oder Erdalkalisalzes einer chinoiden Substanz zu beruhen, die sich unter der Wirkung der Oxydase aus Boletol bildet. *Triacetyl-boletol* entsteht durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in gelben Prismen, die erst über 300° schmelzen. *Penta-acetyl-leuko-boletol,* das sich durch reduzierende Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub bildet, krystallisiert aus Eisessig in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 246° (unkorr.).

Gewinnung. Die Pilze werden (möglichst frisch) zerkleinert und in fünf Gewichtsteile siedenden 95proz. Alkohols gegeben. Zur Zerstörung der Oxydasen wird $^1/_2$ Stunde gekocht, dann heiß durch Leinwand filtriert und abgepreßt. Hierauf wird (noch heiß) mit neutralem Bleiacetat gefällt und nach dem Abkühlen noch etwas basisches Bleiacetat zugefügt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit wenig verdünnter Salzsäure angerührt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung entsteht ein Sirup, der mit Wasser angerieben wird. Boletol geht in Lösung, während ölige Begleitstoffe abgetrennt werden können. Die wäßrige Lösung wird neuerdings eingedampft und nun mit wenig Äther angerieben, wobei wiederum Boletol im Gegensatz zu den Begleitstoffen leichter löslich ist. Die Lösungsrückstände werden in der gleichen Weise mehrmals abwechselnd mit Wasser und Äther behandelt, bis man ein festes, amorphes Produkt erhält, das in Äther glatt löslich ist; es wird aus dieser Lösung mit Petroläther niedergeschlagen, neuerdings in Äther aufgenommen und langsam eingeengt, wobei

sich die Nädelchen des Boletols in Rosetten abscheiden. Die Reindarstellung ist weniger verlustreich, wenn man das amorphe Produkt acetyliert und aus dem gut krystallisierenden Acetylderivat Boletol durch Erwärmen mit n/10 Natronlauge regeneriert. Aus 20 kg Boletus satanas wurde 1 g, aus 70 kg Boletus badius 0,19 g Boletol erhalten.

5. Pantherinussäure
(aus *Amanita pantherina* DC.).

Die Pantherinussäure wurde ebenfalls von BÖHM isoliert. Über die analytische Zusammensetzung und die Konstitution ist nichts bekannt.

Eigenschaften und Nachweis. Die gelbbraune Farbe der Krystalle ist jener der Hutoberfläche des frischen Pilzes sehr ähnlich. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer, Geruch und Geschmack sind jenen der Luridussäure sehr ähnlich. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und Chloroform schwerer löslich.

Beim vorsichtigen Neutralisieren der wäßrigen sherryfarbenen Lösung mit Natronlauge tritt keine auffallende Farbänderung ein; Eisenchlorid erzeugt einen käsigen schwarzgrünen Niederschlag, auch andere Schwermetallsalze fällen.

Isolierung. Die Darstellung der Pantherinussäure erfolgt ganz analog jener der Luridussäure.

6. Rhizopogonsäure
(aus *Rhizopogon rubescens* CORDA).

Die von HARTSEN und OUDEMANS untersuchte Verbindung wurde aus der in Südfrankreich wachsenden wilden Trüffel isoliert. Der Farbstoff ist eine Säure; seine Konstitution ist unbekannt.

Nachweis. Rhizopogonsäure krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln, die trocken eine orangerote Färbung zeigen und bei 127° schmelzen.

Löslichkeit. Der Farbstoff ist in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und siedendem Alkohol löslich, in kaltem Alkohol etwa 1 : 50; in Wasser ist er vollkommen unlöslich. In Alkalien löst er sich leicht mit sehr intensiver Violettfärbung, desgleichen in Alkalicarbonaten (Kohlendioxydentwicklung).

Die Analyse ergab im Mittel 76,2 % C und 8,5 % H. Diese Zahlen würden für die Formeln $(C_{14}H_{18}O_2)_n$ oder $(C_{20}H_{26}O_3)_n$ stimmen. Beim Eindunsten einer Lösung von Rhizopogonsäure in überschüssigem Kaliumcarbonat (unter Zusatz von etwas Alkohol) scheidet sich ein krystallisiertes violettes Kaliumsalz ab, dem vielleicht die Formel $C_{28}H_{35}O_4K$ zukommt.

Isolierung. Der zerschnittene Pilz wird, um alles Wasser zu entfernen, in Alkohol maceriert, abgepreßt und der Rückstand 48 Stunden mit Äther ausgezogen. Beim Einengen des Extraktes scheiden sich Nadeln aus, die an der Luft zinnoberrot werden. Zur Reinigung wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

7. Mycoporphyrin
(aus *Penicilliopsis clavariaeformis* SOLMS).

Das von REINKE beschriebene Mycoporphyrin ist nach einer neueren Untersuchung von H. FISCHER (8) sicher kein Porphyrin, da der Farbstoff nicht die für diese Körperklasse charakteristische Verschiedenheit des Spektrums in saurer und alkalischer Lösung zeigt und da sich auch Kupfer nicht komplex in die Verbindung einführen läßt.

Eigenschaften. Aus dem purpurroten Extrakt der Sklerotien krystallisiert das Mycoporphyrin nach REINKE beim Eindunsten direkt in roten Prismen aus.

Spektralbefund der alkoholischen Lösung:

Nach kurzer Vorbeschattung: I 596—589. Die Beschattung setzt sich fort und differenziert sich ab 579 zu einem neuen Streifen II, der bis 574 reicht. Die Beschattung setzt sich fort und geht von 552—542 in einen neuen Streifen III über, der schwächer als I ist. IV (schwach) 515—499; Endabsorption 450.

8. Xanthotrametin
(aus *Trametes cinnabarina* JACQ.).

W. ZOPF erhielt aus Trametes cinnabarina einen zinnoberroten krystallisierenden Farbstoff, über dessen Zusammensetzung und Konstitution nichts bekannt ist.

Eigenschaften. Die roten Krystalle (aus Alkohol) haben langgestreckte spindelförmige Gestalt. Einzelne Flächen sind außer zwei tafelig groß ausgebildeten, nicht zu erkennen; die Krystalle sind schwach pleochroitisch (rotbraun bis rötlichgelb); die Maxima der Auslöschungen liegen schief zur Längsrichtung in den beiden obenerwähnten Flächen. Die Krystalle dürften dem monoklinen oder triklinen System zugerechnet werden.

Der Farbstoff ist mit intensiv gelber Farbe leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung zeigt weder Fluorescenz noch Absorptionsbänder.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rosenroter Farbe, Alkalilaugen und Sodalösung mit gelber Farbe.

Isolierung. Die Pilze werden wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand des gelben Extrakts wird mit Äther behandelt, welcher eine gelbe „Harzsäure" aufnimmt. Die zurückbleibende rote, krystalline Masse wird mit Petroläther und Benzol ausgezogen und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

9. Inolomsäure
(aus *Cortinarius Inoloma Bulliardi* PERS.).

Die Konstitution der von ZOPF beschriebenen Inolomsäure ist nicht bekannt.

Eigenschaften. Aus Alkohol scheidet sich die Inolomsäure in kleinen ziegelroten, pleochroitischen Krystallen ab, welche im Dunkelfeld des Polarisationsmikroskops scharlachrot aufleuchten. Der Farbstoff ist in Methanol leicht löslich, weniger in Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Lösungen zeigen eine gelbgrüne Fluorescenz. Das spektroskopische Bild zeigt zwei Absorptionsbanden, ein schmales schwächeres bei 533—520 und ein breiteres, nach beiden Seiten abgeschattetes bei 495—476. Alkalien lösen veilchenblau bis violett, Sodalösung violett, Ammoncarbonat himbeerrot. Die Schwermetallsalze sind violett bis rot.

Darstellung. Aus dem alkoholischen Extrakt der frischen Pilze krystallisiert zunächst Mannit aus. Das Filtrat wird eingedampft und der rote Rückstand mit Wasser ausgezogen. Die wäßrige Lösung wird wieder abgedampft und der Rückstand nun mit warmem Methanol aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt konzentrierte Schwefelsäure den Farbstoff als rote krystalline Masse. Diese Rohfällung wird nach Zusatz von Wasser abfiltriert, aus Alkohol umkrystallisiert und mit Petroläther und Wasser gewaschen.

10. Bulgariin
(roter Farbstoff aus *Bulgaria inquinans* FRIES).

Die Farbstoffe von Bulgaria inquinans FRIES sind von ZOPF isoliert worden. Die kreiselförmigen dunkelbraunen Becherfrüchte dieses Pilzes, welche im Herbst häufig aus der Rinde aufgeschichteter Buchen- und Eichenholzscheite hervorbrechen, enthalten ein Gemisch von roten, blauen und gelben Farbstoffen, deren

Konstitution unbekannt ist. Nur einer der beiden roten Farbstoffe, das Bulgariin, ist krystallisiert erhalten worden.

Eigenschaften und Nachweis. Beim Eindunsten der Chloroformlösung bilden sich kupferrot glänzende Kryställchen.

Löslichkeit: reichlich in Chloroform, wenig in Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol, Petroläther. Konzentrierte Mineralsäuren bringen keine auffälligen Farbänderungen hervor; Alkalilaugen färben schön blau bis blaugrün, kohlensaure Alkalien und Ammoniak färben weder blau noch lösen sie. Die konzentrierte ätherische Lösung zeigt drei Absorptionsbänder, von denen zwei im Grün liegen, das dritte etwa an der Grenze von Blau und Violett.

I. (dunkel	Maximum	etwa	bei	550	weiterhin	Beschattung
II. (weniger intensiv)	„	„	„	528	„	„
III. (am stärksten)	„	„	„	436	„	„

Isolierung. Die getrockneten und zerkleinerten Becherfrüchte werden wiederholt mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung wird dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. In der Wasserschicht ist ein gelber und ein rötlicher Farbstoff enthalten, an der Grenze findet sich eine schmutzig blaugrüne Masse. Dem Rückstand der gelbbraunen Chloroformschicht wird mit Petroläther ein gelbgefärbtes Fett, mit Äther ein gelbes Harz und mit Methanol ein blauer Farbstoff entzogen, während das rote Bulgariin in Krystallen zurückbleibt.

Aus den extrahierten Pilzen läßt sich mit absolutem Alkohol noch ein wasserlöslicher amorpher Farbstoff (Bulgarerythrin) gewinnen.

11. α- und β-Oryzaerubin
(rote Farbstoffe aus *Monascus purpureus* WENTII).

Ein zur Gruppe der Telebolae gehörender Pilz wird in China auf gekochtem Reis gezüchtet und als „Ang-Khak" zum Färben von Getränken und Eßwaren verwendet. Eine erste orientierende Untersuchung hat PRINSEN-GEERLINGS durchgeführt, später haben sich noch W. C. BOORSMA und WEHMER mit den Farbstoffen[1] beschäftigt, deren Konstitution jedoch unbekannt geblieben ist.

Eigenschaften und Gewinnung. Das Rohmaterial wird nach BOORSMA zuerst mit Petroläther von einem fettartigen Stoffe befreit und dann der Farbstoff mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung enthält zwei Substanzen, das α-Oryzaerubin, welches in Sodalösung löslich und das β-Oryzaerubin, welches darin unlöslich ist, aber von verdünntem Ammoniak aufgenommen wird. Beim Ansäuern werden die Farbstoffe amorph abgeschieden; der Niederschlag entspricht 1,6% des Rohmaterials.

Das *α-Oryzaerubin* ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in absolutem Alkohol zu 0,6%, leicht in Chloroform und Äther. Bei 110° beginnt es zusammenzubacken und wird erst bei 220° harzartig weich.

Starke Mineralsäuren lösen mit orangegelber Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird es zersetzt. Ammoniak löst mit dunkelroter Farbe, welche durch einen Überschuß in Gelb übergeht.

β-Oryzaerubin ist der α-Verbindung sehr ähnlich. Wolle und Seide wird durch beide sehr kräftig angefärbt.

12. Rote Farbstoffe aus Mutterkorn
(*Claviceps purpurea*).

Aus dem Mutterkorn sind mehrere Farbstoffe erhalten worden, deren Reaktionen vorzugsweise zum Nachweis des Mutterkorns im Mehl verwendet werden.

[1] Vgl. auch den gelben Farbstoff Monascin (S. 1422).

Trotz mehrfacher Bearbeitung ist über die Konstitution der Farbstoffe fast nichts bekannt. Überdies sind die Literaturangaben[1] zum Teil sehr widersprechend. Während die Mehrzahl der Bearbeiter die Farbstoffe des Sklerotiums als Kalksalze vorfindet, aus denen nur bei Gegenwart von Säuren gefärbte Extrakte entstehen, wird dies von PALM bestritten, der die Farbstoffe direkt mit Ammoniak ausziehen konnte. Wahrscheinlich hängt dies mit Herkunft und Vorgeschichte des Materials zusammen.

Am eingehendsten hat sich DRAGENDORFF im Jahre 1877 mit den Mutterkornfarbstoffen beschäftigt. Es handelt sich um mindestens zwei Farbstoffe (Sklererythrin und Sklerojodin), die den Charakter von Oxychinonen haben und deren Spektralbild zur Erkennung des Mutterkorns herangezogen wird. Daneben finden sich gelbe Farbstoffe[2], vielleicht vom Flavontyp.

Eigenschaften. DRAGENDORFF hat das Sklererythrin nicht krystallisiert erhalten. Das amorphe rote Produkt löst sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und in Petroläther ist es unlöslich.

In verdünnten Laugen, in Ammoniak- und in Sodalösung wird es mit rotvioletter Farbe gelöst: Kalk- und Barytwasser, neutrales Bleiacetat geben blauviolette Niederschläge. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelvioletter Farbe.

Das *Sklerojodin* unterscheidet sich nach DRAGENDORFF vom Sklererythrin durch die viel intensivere und rein violettrote Färbung seiner Lösungen in Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure, ferner durch die Unlöslichkeit in Alkohol, Äther und Chloroform. Eine Analyse des amorphen Produktes ergab 64,88% C, 5,75% H und 3,87% N. Trotz der Schwerlöslichkeit des Sklerojodins in Alkohol findet es sich auch in den Auszügen des Mutterkorns, die mit säurehaltigem Alkohol oder Äther bereitet wurden. Das von MARINO-ZUCO (24) gegebene Spektralbild solcher Lösungen zeigt Absorptionsbanden bei 538, 499 und 467.

Gewinnung. Zur Gewinnung der Farbstoffe hat DRAGENDORFF das Mutterkornmehl zunächst mit Äther vorbehandelt, sodann nach mehrstündigem Digerieren mit wäßriger Weinsäurelösung, wiederholt mit Alkohol extrahiert. Der Alkoholauszug wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit etwas Wasser gemengt und ausgeäthert. Die konzentrierten Ätherauszüge wurden mit 5 bis 6 Raumteilen Petroläther versetzt und der ausgeschiedene Farbstoff nach mehrtägigem Stehen in der Kälte abfiltriert. Zur weiteren Reinigung wurde die Fällung aus ätherischer Lösung in Ammoncarbonatlösung übergeführt und hieraus durch Essigsäure wieder abgeschieden. Weiteres Umlösen führte nur zu einem amorphen Produkt; aus mehreren Kilo Mutterkorn konnte kaum 0,3 g dieses Präparates erhalten werden, das nach DRAGENDORFF immer noch stickstoffhaltige Beimengungen enthält.

Sklerojodin scheidet sich beim Ausäthern der konzentrierten Alkoholauszüge als braune amorphe Masse ab. Sie wird nach Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther in stark verdünnter Kalilauge gelöst und die violettrote Lösung möglichst rasch durch Salzsäure gefällt. Im reifen Mutterkorn dürften höchstens 0,5 ‰ Sklerojodin enthalten sein.

13. Roter Farbstoff der Russulaarten.

Die roten Farbstoffe der Russulaarten sind nur auf Löslichkeit und Spektralbild untersucht. Nach E. BACHMANN läßt sich der Farbstoff aus der Haut des Hutes von Russula integra mit kaltem Wasser oder 50proz. Alkohol ausziehen.

---

[1] Literatur: ZELLNER a. a. O.

[2] Siehe S. 1421.

In absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung fluoresciert prächtig blaugrün.

Bei einer Schicht von 50 mm zeigen sich zwei Absorptionsbänder im Grün:
I 557—538 II 525—505 Endabsorption 439.
I ist immer intensiver als II.

Durch Kochen der wäßrigen Lösung, durch Alkalien und durch die Einwirkung des Lichtes wird der Farbstoff zerstört. In schwach saurer Lösung verschwindet die Fluorescenz, die Absorptionsbanden rücken nach rechts:

I 551—517 II 507—488.

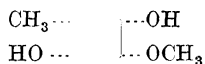
Beim Neutralisieren mit Ammoniak kehrt die Fluorescenz und das ursprüngliche Spektralbild wieder. Wird die Haut der Pilzhüte mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und filtriert, so hält das Filter einen himmelblauen Farbstoff zurück, der sich mit Eisessig auswaschen läßt (Absorptionsband im Rot von 660—621). Endlich wurde auch noch ein gelber Farbstoff beobachtet.

Die roten Farbstoffe von Russula emetica FRIES, R. alutacea PERS. und R. aurata WITH. zeigen dasselbe Spektrum, auch das *Ruberin* von PHIPSON könnte mit dem beschriebenen Farbstoff identisch sein.

14. Farbstoff von Penicillium spinulosum.

Über das von Penicillium spinulosum aus Glucose gebildete purpurfarbene Produkt ist im Jahre 1931 eine Untersuchung von J. H. BIRKINSHAW (2) und H. RAISTRICK erschienen. Die Verbindung ist ein Chinon der Formel $C_8H_8O_5$, das zwei phenolische Hydroxylgruppen und eine Methoxygruppe enthält. Wie die nebenstehende Formel zum Ausdruck bringt, ist die Stellung der einzelnen Substituenten bei diesem Methoxy-dioxy-toluchinon noch nicht bekannt.

O

CH_3··· ···OH
HO··· ···OCH_3

Eigenschaften. Die Verbindung bildet dunkle, fast schwarze Krystalle von metallischem Glanz und chinonartigem Geruch, die bei 202—203,5° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, besser in heißem Wasser; die Lösung ist amethystfarben und wird beim Ansäuern zuerst blaßrot, dann gelb. Beim Zusatz von Laugen tritt eine tiefpurpurne Färbung auf, die mit mehr Lauge in ein schwaches Blau übergeht.

Gewinnung. 60 l Glucosenährlösung nach CZAPEK-DOX, welche das 20fache der üblichen Ferrosulfatmenge enthalten, werden auf 12 Gefäße verteilt, mit den Sporen von Penicillium spinulosum geimpft und bei etwa 22° aufbewahrt. Durch den Brutschrank wird ein steriler Luftstrom geleitet. Nach 14 Tagen werden die Kulturen abfiltriert und die dunkle purpurfarbene Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure versetzt, so daß ihre Konzentration etwa normal ist; hierauf wird die Lösung mehrere Stunden in einer Rückflußapparatur gekocht und nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Ätherextrakt scheidet sich beim Eindampfen ein Teil des Chinons aus; der Rest kann nach Wasserzusatz durch Ausschütteln mit Toluol gewonnen werden. Das Rohprodukt wird zweimal im Vakuum (120°; 1 mm) sublimiert.

b) Gelbe Pilzfarbstoffe.

1. Carotinoide.

Carotinoide scheinen auch unter den Pilzfarbstoffen häufig vorzukommen, sind aber bisher in keinem Fall genauer untersucht worden. In der Regel hat man die Extraktionsrückstände mit wäßriger oder alkoholischer Lauge verseift, die Farbstoffe nach dem Aussalzen abfiltriert und mit Petroläther oder Chloroform aufgenommen. Diese Lösungen wurden eingedampft und dann auf das Auftreten der charakteristischen Blaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure geprüft. Nur BEZSSONOFF (1) gibt an, aus Fusarium orobanchus ein in Tafeln krystallisierendes Carotinoid erhalten zu haben.

Name	Gattung	Spektrum	Autor
Gymnosporangium juniperinum L.	Uredineen (Rostpilze)	I 501—476 II 462—454	BACHMANN
Melampsora Salicis Capreae PERS.		I 511—483 II 465—432	
Puccinia coronata CORDA		I 513—485 II 463—454	
Triphragmium Ulmariae SCHUM.		I 498—480 II 461—452	
Peziza[1] bicolor BULL.	Pezizeen	I 488—480 II 462—450	
Peziza Scutellata PERS.	„	I 486—473 II 454—446	
Calocera viscosa FR.	Tremellineen	I 492—480 II 458—446	ZOPF
Dacryomyces stellatus NEES	„	I 486—475 II 456—445	
Polystigma[2] rubrum u. fulvum	Pyrenomyceten	I 490—475 II 456—444	
Nectria cinnabarina TUL.	„	I 480—465 II 454—444	
Pilobolus Kleinii	Phycomyceten	I 484—469 II 452—439	
Stemonitis ferruginea	Myxomyceten	I 487—470 II 456—443	
Lycogala epidendron		I 530—513 II 502—483 III 464—453 IV G	
Spathularia flavida		I 490—475 II 456—444	
Leotia lubrica PERS.		I 492—476 II 460—446	

Eine neuere Untersuchung von A. CH. CHAPMAN (4) beschäftigt sich mit dem Farbstoff der roten *Torulae:*

Die Kulturen der roten Hefe wurden von der Agaroberfläche abgenommen, bei niederer Temperatur getrocknet und mit feinem Sand verrieben. Mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff ließen sich tiefrote Lösungen gewinnen, die aber nicht weiter gereinigt werden konnten.

Eigenschaften. Besonders die warmen Chloroformlösungen bleichen rasch aus. Der Rückstand der Lösung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Farbe.

Der spektroskopische Vergleich mit reinem Carotin ergab, daß der Torulafarbstoff auf keinen Fall mit Carotin identisch sein kann.

Torulafarbstoff läßt die Wellen vom roten Ende bis 590, reines Carotin jedoch bis 550 durch.

Überdies ist das Absorptionsband im Blau beim Carotin viel breiter.

Die roten Hefen enthalten also ein anderes Carotinoid oder ein Gemisch von Farbstoffen.

2. Gelbe Farbstoffe aus Mutterkorn.

Über die gelben Farbstoffe aus Mutterkorn liegen mehrere Untersuchungen vor. Nach FREEBORN scheinen das Sklerokrystallin DRAGENDORFFs, das Ergo-

---

[1] Peziza aurantia OED. ist von ROSOLL kurz untersucht worden.

[2] In Polystigma ochraceum WAHLENB. ist nach ZOPF ein anderer, krystallisierender Farbstoff enthalten.

chrysin Jacobis und die Secalonsäure von Kraft miteinander identisch zu sein und die Formel $C_{21}H_{22}O_9$ zu besitzen. Während die Secalonsäure bei 244° schmilzt, beschreibt Freeborn einen zweiten gelben Farbstoff vom Schmelzpunkt 338° und von der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_7$. Die Zugehörigkeit der beiden Farbstoffe zur Flavongruppe ist nicht bewiesen.

Eigenschaften und Gewinnung der Secalonsäure. Der Farbstoff vom Schmelzpunkt 244° bildet nach der Beschreibung von Kraft feine citronengelbe Nadeln, die von 160 Teilen kochendem, von 200 Teilen kaltem Alkohol, von 100 Teilen kochendem Benzol und von 50 Teilen kochendem Eisessig, dagegen nicht von Wasser oder Petroläther gelöst werden. Secalonsäure löst sich in Alkalien und in Sodalösung (Kohlensäureentwicklung); mit Eisenchlorid wird die Lösung rotbraun.

Gut entfettetes Mutterkornpulver (3 kg) wird im Perkolator 14 Tage mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird der ölige Rückstand mit Petroläther behandelt, bis ein graugrünes Pulver hinterbleibt. Dieses wird mit der 2,5fachen Menge kaltem Eisessig verrieben und abgesaugt. Am Filter verbleibt eine citronengelbe Masse, die nach dem Auswaschen mit Eisessig und heißem Methanol mehrmals aus 50 Teilen Chloroform umkrystallisiert wird, bis der Schmelzpunkt konstant bleibt.

Eigenschaften und Isolierung des Farbstoffs vom Schmelzpunkt 338°. Dieser zweite gelbe Farbstoff wurde bei der technischen Darstellung der Mutterkornalkaloide erhalten; er läßt sich den Rohalkaloiden durch Sodalösung entziehen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die blaßgelben Nadeln schmelzen bei 338° unter Zersetzung. Kalter Alkohol löst 1 : 100, etwas besser löst Chloroform. Natronlauge und Sodalösung nehmen mit goldgelber Farbe auf. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung. Die Formel $C_{15}H_{14}O_7$ wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung belegt. Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht ein Tetra-Acetylderivat. Es bildet, aus Eisessig-Essigester umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 231°.

3. Monascin

(gelber Farbstoff aus *Monascus purpureus* Wentii).

Während die von dem genannten Pilz hervorgebrachten roten Farbstoffe[1] noch nicht krystallisiert erhalten worden sind, haben H. Salomon (31) und P. Karrer aus „rotem“ Reis einen tiefgelb gefärbten Begleitfarbstoff, das Monascin, in krystallisierter Form isolieren können. Die Verbindung besitzt wahrscheinlich die Bruttoformel $C_{24}H_{30}O_6$, ist methoxylfrei und wohl großenteils aliphatischer Struktur.

Eigenschaften. Monascin krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in glänzenden schwefelgelben Blättchen, die bei ca. 130° zu sintern beginnen und bei 135—140° schmelzen. Sie lösen sich gut in siedendem Methyl- und Äthylalkohol sowie in siedendem Eisessig. In der Kälte sind sie leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwerer in Äther, völlig unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt Monascin mit gelber Farbe auf; wäßrige Natronlauge löst es in der Kälte nur sehr langsam, alkoholische Lauge dagegen leicht mit braunroter Farbe. Nur bei sofortigem Ansäuern der alkalischen Lösung läßt sich die Hauptmenge des Farbstoffes unverändert zurückgewinnen.

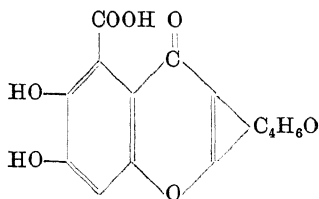
Isolierung. Der rote Reis wird erschöpfend mit Äther extrahiert und der Ätherauszug stark eingeengt. Nach mehreren Tagen scheidet sich aus der schwarz-

---

[1] Siehe Seite 1418.

roten Flüssigkeit eine bräunliche, halbfeste Masse ab, die abgenutscht, mit eiskaltem Äther und Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das braune Produkt wird zur Abtrennung von anorganischen Beimengungen wiederholt mit möglichst wenig trockenem, kaltem Aceton ausgezogen. Die braungelbe Acetonlösung wird im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz konzentriert und der schnell erstarrende Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert. Aus den filtrierten alkoholischen Lösungen scheidet sich das Monascin alsbald in Blättchen ab, die noch 2—3mal aus Alkohol umkrystallisiert werden. Aus 40 kg rotem Reis wurden ca. 40 g Monascin isoliert.

4. Citromycetin
(Farbstoff aus *Citromyces*-Arten).

Über den gelben Farbstoff, der in den Kulturen von Citromyces-Arten aus Glucose gebildet wird, haben im Jahre 1931 A. C. HETHERINGTON (10) und H. RAISTRICK berichtet. Citromycetin hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_7$. Von den sieben Sauerstoffatomen liegen zwei in Phenolhydroxylen, zwei in einer Carboxylgruppe und zwei in einem γ-Pyronring vor; die Funktion des letzten Sauerstoffatoms ist noch nicht bekannt. Die Konstitution des Citromycetins wird von den Autoren auf Grund der Abbauergebnisse durch nebenstehende Formelskizze dargestellt.

Eigenschaften. Citromycetin krystallisiert aus 50proz. Alkohol in citronengelben Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und sich bei 283—285° zersetzen. Es ist gut löslich in kaltem, absolutem Alkohol, heißem Eisessig, weniger löslich in Aceton, sehr wenig in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Die Krystalle lösen sich mit tiefgelber Farbe unter Kohlensäureentwicklung in Soda- und Bicarbonatlösungen. Beim Ansäuern scheidet sich ein gelbes Gel ab, das sich allmählich in gelbe Nädelchen umwandelt. Die wäßrige und die alkoholische Lösung des Citromycetins gibt mit Eisenchlorid eine sehr intensive olivgrüne Färbung, die später dunkelbraun wird. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert; konzentrierte Schwefelsäure gibt eine grün fluorescierende Lösung. Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Diacetyl-citromycetin, das sich aus Alkohol in sargdeckelförmigen Krystallen abscheidet, die bei 223—224° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung wird von einer wäßrigen Kaliumacetatlösung aufgenommen; beim Ansäuern scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 235 bis 236° aus.

Gewinnung. Zur Züchtung wird eine Nährlösung verwendet, die auf 1 l Wasser 2 g $NaNO_3$, 0,5 g KCl, 0,5 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 0,2 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ sowie 50 g Glucose (oder Glycerin) enthielt; als letzter Bestandteil wird noch 1 g KH_2PO_4 in konzentrierter Lösung zugefügt. Die sterilisierte Nährlösung wird mit einer Suspension von Citromycessporen geimpft und 10—12 Tage bei 22 bis 24° gehalten; während dieser Zeit wird ein steriler Luftstrom über die Kulturen geleitet. Zur Aufarbeitung werden die Kulturen filtriert, der Pilzrückstand mit

wenig Wasser gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate mit Schwefelsäure angesäuert. Aus der dunkelbraunen Lösung scheidet sich hierbei ein amorpher, braunschwarzer Niederschlag aus; dieser wird abfiltriert und das orangegelbe Filtrat bei niedriger Temperatur im Vakuum stark eingeengt. Das rohe Citromycetin krystallisiert hierbei in gelbbraunen Krusten aus. Zur Abtrennung von teerigen Begleitstoffen wird das Rohprodukt in siedendem Alkohol gelöst und noch warm mit dem dreifachen Volumen Äther versetzt. Der gebildete amorphe Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat auf etwa $^1/_6$ eingeengt und nun das gleiche Volumen siedenden Wassers zugefügt. Das Krystallisat wird nach 2 Tagen abfiltriert und durch Umlösen aus Alkohol-Wasser (1 : 1) weitergereinigt. Aus 60 l Nährlösung werden etwa 64 g Citromycetin erhalten.

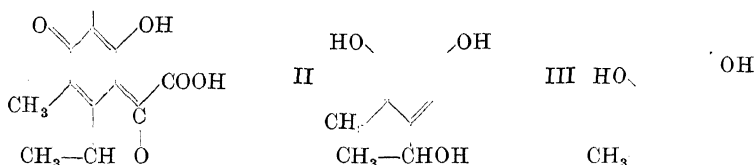
5. Citrinin

(Farbstoff von *Penicillium citrinum* THOM.)

Der in den Kulturen von Penicillium citrinum THOM. gebildete gelbe Farbstoff ist im Jahre 1931 von A. C. HETHERINGTON (10) und H. RAISTRICK sowie von F. P. COYNE (5), H. RAISTRICK und R. ROBINSON untersucht worden. Citrinin ist eine einbasische Säure der Formel $C_{13}H_{14}O_5$. Aus den Ergebnissen des Abbaues folgern die genannten Autoren für Citrinin die Formel I. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wird der Farbstoff in Verbindung II, Kohlendioxyd und Ameisensäure gespalten. Verbindung II liefert bei der Kalischmelze das Resorcinderivat III.

O OH COOH CH_3 C CH_3—CH O

II HO OH CH_3 CH_3—CHOH

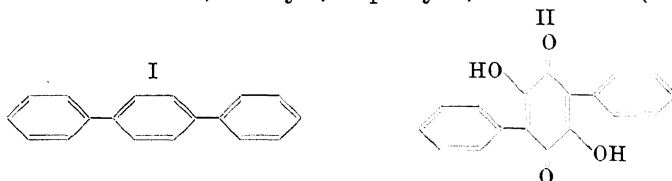
III HO OH CH_3

Eigenschaften. Citrinin krystallisiert aus Alkohol in goldgelben prismatischen Nadeln, die bei 166—170° unter Zersetzung schmelzen. Es ist praktisch unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Äther, leicht in Chloroform und Aceton. Auch wäßrige Lauge löst es leicht, ebenso Sodalösung (unter Kohlensäureentwicklung); beim Aufbewahren wird die ursprünglich orange*gelbe* Lösung orange*rot*. Die neutrale wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Eisenchlorid einen dunkel braungelben Niederschlag, der im Überschuß des Fällungsmittels mit intensiv jodbrauner Farbe löslich ist. Citrinin zeigt in alkoholischer Lösung eine spezifische Drehung von $[\alpha]_{\text{Hg grün}} = -43{,}9^0$.

Gewinnung. 30 l Glucosenährlösung nach CZAPEK-DOX werden auf 85 ERLENMEYER-Kolben verteilt, in der gebräuchlichen Weise sterilisiert und jeder Kolben mit einer Sporensuspension von P. citrinum geimpft. Die Kulturen werden bei 28° aufbewahrt, bis die Farbstoffproduktion ein Maximum erreicht hat. Der Glucosegehalt ist dann auf etwa 1% zurückgegangen; seine Bestimmung kann als Kontrolle dienen. Zur Aufarbeitung werden die Kulturen filtriert und mit insgesamt 100 cm³ konzentrierter Salzsäure angesäuert. Es bildet sich ein Niederschlag, der allmählich mikrokrystallin wird und praktisch bereits reines Citrinin darstellt. Aus 30 l Kulturflüssigkeit werden 45—60 g Citrinin erhalten. Zur Analyse wird einige Male aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert.

c) Braune Pilzfarbstoffe.

1. Polyporsäure
(aus *Polyporus nidulans* PERS.).

Polyporsäure, ein gelbbrauner krystallisierender Farbstoff, ist zuerst im Jahre 1877 von C. STAHLSCHMIDT aus einer Polyporusart isoliert worden, die er an kranken Eichen aufgefunden hatte. Eine genauere botanische Bezeichnung des Pilzes ließ sich nicht ermitteln. Die Unterscheidung von den vielen, äußerlich ähnlich aussehenden Polyporeen ist durch eine charakteristische Farbreaktion möglich: Der betreffende Pilz färbt sich beim Anfeuchten mit verdünnter Ammoniaklösung tiefviolett. Während STAHLSCHMIDT große Mengen des Pilzes zur Verfügung hatte, gelang es F. KLINGEMANN im Jahre 1893 trotz vielfacher Bemühungen nicht, den betreffenden Polyporus wieder aufzufinden, auch nicht an der früheren Fundstätte. KLINGEMANN sprach daher die Vermutung aus, daß die Polyporsäure ein „pathologisches Ausscheidungsprodukt" des Polyporus igniarius sei. Später wurde jedoch die genannte Farbreaktion bei Herbarproben von Polyporus rutilans (P.) FR. und von Polyporus nidulans (PERS.) beobachtet. Aus dem letztgenannten Pilz wurde Polyporsäure von F. KÖGL (15) isoliert und mit dem Originalpräparat STAHLSCHMIDTS identifiziert.

Polyporsäure besitzt die Formel $C_{18}H_{12}O_4$. Bei der Zinkstaubdestillation entstand Terphenyl (p-Diphenyl-benzol [I]), ein Kohlenwasserstoff, der kurz vorher auch aus einem anderen Pilzfarbstoff, dem Atromentin, und später aus dem Muscarufin erhalten worden war. Polyporsäure ist identisch mit dem synthetisch darstellbaren 3,6-Dioxy-2,5-diphenyl-1,4-benzochinon (II):

Nachweis. Aus Aceton rhombische Blättchen mit einem ebenen Winkel von 94° und diagonaler Auslöschung. Die Schwingungsrichtung, welche den 94°-Winkel halbiert, ist hellgelb, die andere bordeauxrot.

In verdünnten Laugen mit intensiv violetter Farbe löslich, durch Zusatz konzentrierter Kalilauge fast quantitative Abscheidung des krystallisierten Kaliumsalzes.

Durch Acetylierung entsteht ein gelbes Diacetylprodukt vom Schmelzpunkt 209°.

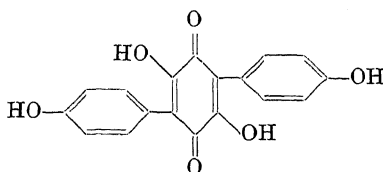
Isolierung. Polyporus nidulans wird mit verdünnter Ammoniaklösung ausgezogen und die violette Lösung mit Salzsäure gefällt. Der gelbbraune Niederschlag wird ausgewaschen, in verdünnter Kalilauge gelöst und mit konzentrierter (etwa 50proz.) Kalilauge versetzt. Es scheidet sich alsbald das schön krystallisierende violette Kaliumsalz des Farbstoffes ab. Das Kaliumsalz wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die freie Polyporsäure abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Aus der heißen Acetonlösung scheiden sich glitzernde violettstichig braune Krystalle ab.

Die Ausbeute beträgt etwa 18% des Pilzgewichtes.

2. Atromentin
(aus *Paxillus atrotomentosus* BATSCH).

Atromentin, der braune Farbstoff des Samtfußes, ist von W. THÖRNER im Jahre 1878 entdeckt worden. Im Jahre 1925 haben F. KÖGL (11 und 13) und

J. J. POSTOWSKY den Nachweis erbracht, daß Atromentin ebenso wie die Polyporsäure ein Abkömmling des Terphenyls (p-Diphenylbenzol) ist. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_6$ und ist von F. KÖGL (16, 17) und H. BECKER durch Abbau und Synthese als 2,5-Di-(p-oxyphenyl)-3,6-dioxy-benzochinon erkannt worden.

O
HO OH
HO— —OH
OH
O

Diarylchinone sind sonst noch nicht in der Natur aufgefunden worden; Atromentin, Polyporsäure und Muscarufin sind die ersten Vertreter dieser Gruppe von chinoiden Farbstoffen.

Nachweis. Atromentin scheidet sich aus Eisessig in metallisch glänzenden Blättchen von bronzefarbener bis schokoladebrauner Oberflächenfarbe ab. Bei raschem Abkühlen bilden sich Nadeln, bei langsamem Erkalten rhombische Blättchen mit $87^1/_2$ bzw. $92^1/_2{}^0$ ebenem Kantenwinkel. An Stelle $92^1/_2{}^0$ erscheint oft eine weitere symmetrisch gelegene Kante, wodurch die Blättchen sechsseitig erscheinen. Auslöschungsschiefen diagonal symmetrisch. Schwingung durch $87^1/_2$ tiefbraun, durch $92^1/_2$ hellgelb.

Zweite Ausbildungsform: Rhombische Blättchen mit etwas abgerundeten Kanten; der Winkel wurde zu 42—51° gemessen. Schwingung durch stumpfen Winkel tiefbraun (langsame Welle), senkrecht dazu hellgelb (rasche Welle).

Atromentin löst sich am besten in Pyridin, Alkohol und Eisessig, schwerer in warmem Äther und Essigester; Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff werden nicht angefärbt. Die rotbraune Pyridinlösung wird durch Wasserzusatz blauviolett. Atromentin zeigt keine charakteristischen Absorptionsspektren. Es besitzt keinen Schmelzpunkt und ist nur sehr schwer sublimierbar. Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierter H_2SO_4 entsteht Tetraacetyl-atromentin. Gelbe sechsseitige Blättchen (aus Eisessig). Schmelzpunkt 242°.

Isolierung. Paxillus atrotomentosus ist im Herbst an alten Baumstrünken ziemlich häufig zu finden. Am frischen Pilz ist nur der samthaarige Überzug des Stieles und die Hutoberfläche braun gefärbt, die Hauptmenge des Farbstoffes ist als Leukoverbindung enthalten.

Die Pilzschnitzel werden am Wasserbad unter häufigem Umwenden völlig getrocknet. Das gepulverte Material (5—10% des Gewichtes der frischen Pilze) wird dann mit dem $2^1/_2$fachen Volumen 2proz. Natronlauge geschüttelt. Darauf wird der Pilzbrei in einer Saftpresse vollständig abgepreßt. Die Extraktion mit Natronlauge wird noch zweimal wiederholt. Das alkalische rotbraune Filtrat gibt beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure eine amorphe braune Fällung von etwa 10% Farbstoffgehalt. Es wird nun zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und wiederholt mit heißem Wasser zur Entfernung der braunen Begleitfarbstoffe ausgewaschen. Der Niederschlag wird getrocknet, gepulvert und im Extraktionsapparat mit Chloroform ausgezogen. Hierbei werden Riechstoffe und Schmieren beseitigt. Zur Gewinnung des Farbstoffes wird dann in demselben Apparat mit wenig Alkohol extrahiert, wobei Atromentin bereits in der Hitze aus der alkoholischen Lösung auskrystallisiert. Das abgesaugte Krystallisat wird auf der Nutsche mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft. Zur weiteren Reinigung wird mehrmals aus

Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute an krystallisiertem Farbstoff beträgt 1,5—2 % des lufttrockenen Pilzpulvers.

3. Thelephorsäure

(aus *Thelephora palmata* Scop., *flabelliformis* Fr., *caryophyllea* Schaeff., *terrestris* Ehrh., *coralloides* Fr., *crustacea* Schum., *intybacea* Pers. und *laciniata* Pers.).

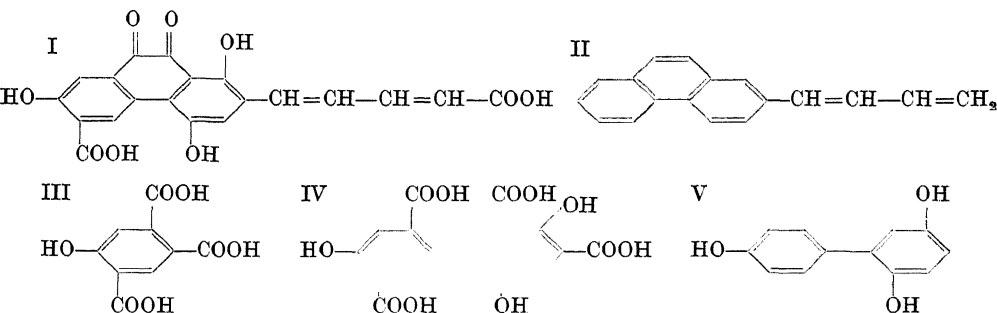
Der von Zopf im Jahre 1889 aus den Fruchtkörpern der genannten Thelephoraspezies isolierte Farbstoff ist von Zellner (34) auch in *Hydnum ferrugineum* Fr. und *repandum* L. gefunden worden. Über die Konstitution der Thelephorsäure hat eine Untersuchung von F. Kögl (19), H. Erxleben und L. Jänecke Aufschluß gebracht. Thelephorsäure hat die Summenformel $C_{20}H_{12}O_9$. Ein orangegelbes Triacetat, ein farbloser Penta-acetyl-leukokörper und die Hepta-methyl-hexa-hydro-thelephorsäure gaben über die Funktion der neun Sauerstoffatome Auskunft; der Farbstoff enthält ein chinoides System, drei phenolische Hydroxyle und zwei Carboxylgruppen. Die Eigenschaften der Thelephorsäure ließen — abgesehen von der Chinonnatur — keine Beziehung zu den bekannten Naturfarbstoffen erkennen. Durch die Ergebnisse des Abbaues konnte ihre Struktur im Sinne der Formel I in allen Einzelheiten bewiesen werden.

I: HO—(C₆H₂, COOH)—C(=O)—C(=O)—(C₆H, OH, OH)—CH=CH—CH=CH—COOH

II: (Phenanthryl)—CH=CH—CH=CH_2

III: HO—C_6H_2(COOH)₃ (COOH, COOH, COOH)

IV: HO—(COOH, COOH)—(COOH, OH, OH)—COOH

V: HO—C_6H_4—C_6H_3(OH)(OH)

Diese Formel erklärt die Bildung folgender Abbauprodukte:

1. Bildung des 7-Phenanthryl-1-butadiens (II) bei der Zinkstaubdestillation der Triacetyl-thelephorsäure; dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Oxydation mit Permanganat in Phenanthren-2-carbonsäure übergeführt, welche mit synthetischem Material identifiziert wurde.

2. Bildung von Oxytrimellithsäure (III) bei der Oxydation der Thelephorsäure mit 30proz. Hydroperoxyd in alkalischer Lösung.

3. Bildung von Adipinsäure und Oxytrimellithsäure bei der analogen Oxydation der *hydrierten* Thelephorsäure.

4. Bildung von 4, 3′, 6′-Trioxy-diphenyl (V) bei der Oxydation von Triacetyl-thelephorsäure mit Chromtrioxyd in Acetanhydrid-Eisessig, Verseifung des Reaktionsproduktes zur Trioxy-diphenyl-tetracarbonsäure IV und darauffolgende Decarboxylierung. Das entstandene Trioxy-diphenyl wurde mit synthetischem Material identifiziert.

Eigenschaften. Thelephorsäure scheidet sich aus Pyridin in flachen, linealförmigen Prismen ab. Auslöschungsrichtung parallel den Begrenzungskanten; starker Dichroismus; die Schwingungsrichtung parallel den längeren Prismenkanten wird stark absorbiert (schwarz), die dazu senkrechte zeigt grünlichgelbe Farbe. Kleinere Krystalle haben mattschwarze Oberflächenfarbe, größere sind in Farbe und Glanz äußerlich am besten mit Kaliumpermanganat zu vergleichen, zeigen jedoch schwarzbraunen Strich.

Thelephorsäure besitzt keinen Schmelzpunkt; abgesehen von Pyridin ist sie in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich; sie löst sich auch nicht in konzentrierter Salzsäure, dagegen wird sie von konzentrierter Salpetersäure mit orangeroter, von konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe aufgenommen. Sehr charakteristisch ist der Farbumschlag nach Kornblumenblau, den die weinrote Pyridinlösung bei Zusatz von Wasser erfährt. In Ammoniak ist der Farbstoff mit blauer Farbe löslich. Auch eine Lösung in 1/10 n-Natronlauge und in Natriumcarbonat ist anfänglich blau, wird aber nach weiterer Zugabe von Lauge dunkelgrün. In einer konzentrierteren Natronlauge ist der Farbstoff nicht löslich. Die alkalischen Lösungen werden an der Luft verändert.

Spektralbefund. m/30000-Lösung in Pyridin: Deutlicher Streifen von 530 bis 460 mμ mit einem ungefähren Maximum bei 485 mμ. — m/8000-Lösung in Pyridin-Wasser (1:1): Die Auslöschung beginnt bei 400 mμ und ist ab 520 mμ vollständig geworden.

Gewinnung. Zur Darstellung nennenswerter Mengen Thelephorsäure ist das von ZOPF angewandte Verfahren wegen der äußerst geringen Löslichkeit des Farbstoffes in Alkohol ungeeignet. In der Arbeit von F. KÖGL und Mitarbeitern wurde als Ausgangsmaterial Thelephora palmata SCOP., die „stinkende Lederkoralle“ verwendet. Die Pilze werden an der Luft gut getrocknet und fein gemahlen. Das Pilzmehl läßt man 1 Tag in Wasser quellen; der Brei wird gut ausgepreßt und mehrmals ausgewaschen, bis das Waschwasser hellgelb abläuft. Das feuchte Material wird in Mengen von 50 g mit je 200 cm^3 Pyridin in einer SOXHLET-Apparatur etwa 6 Stunden extrahiert. Die weinrote Lösung wird siedendheiß von Flocken abfiltriert; beim Erkalten krystallisiert der Farbstoff in schönen dunklen Prismen aus, die zur vollständigen Reinigung noch dreimal aus Pyridin umkrystallisiert werden. Die Ausbeute an reiner Thelephorsäure beträgt 0,5% des Trockenmaterials.

4. Gemmatein
(aus *Lycoperdon gemmatum* BATSCH).

Der krystallisierende braune Farbstoff aus Lycoperdon gemmatum Batsch wurde von KOTAKE (22) untersucht. Er ist ein Glucosid, das bei der Spaltung mit heißer verdünnter Salzsäure in d-Glucose und *Gemmatein* von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_7$ zerlegt wird. Die Konstitution des Gemmateins ist nicht bekannt, jedoch wurde durch Kalischmelze bei 180° daraus p-Oxyphenylessigsäure (neben einem amorphen braunen Farbstoff) erhalten. Die Oxydation mit 3proz. Wasserstoffsuperoxyd in schwach salzsaurer Lösung gab Homogentisinsäureanhydrid.

Eigenschaften und Gewinnung. Das getrocknete Pilzpulver wird zunächst mit Äther erschöpfend ausgezogen und hierauf mit heißem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wird auf ein Drittel konzentriert und nach dem Erkalten mit etwas Äther versetzt, wobei sich der Farbstoff flockig ausscheidet. Die Fällung wird wieder in heißem Alkohol gelöst, mit wenig Wasser versetzt, auf dem Wasserbad vorsichtig eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine dünne Haut bildet. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich dunkelbraune Nadeln ab. Die Krystalle ließen sich nicht aschefrei erhalten, auch zeigten sie schwankenden Stickstoffgehalt. Sie sind etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Ammoniak und Alkalilauge. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff beim Ansäuern flockig ausgefällt.

Zur Spaltung des Glucosids wird 6 Stunden mit 5—10proz. Salzsäure im Wasserbad erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand gut mit Wasser ausgewaschen. Der Farbstoff wird dann noch feucht in heißem Alkohol gelöst und die Lösung

stark eingeengt. Gemmatein scheidet sich in der Kälte in feinen dunkelbraunen Nadeln aus. Es ist schwer löslich in Wasser (die Lösung reagiert sauer), leichter löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Durch Alkalilauge und Ammoniak wird es leicht aufgenommen und durch Säuren wieder gefällt.

5. Braune Farbstoffe
aus *Polysaccum pisocarpium* FR. und aus *P. crassipes* DC.

Der erstgenannte Pilz wurde von FRITSCH, der zweite von ZELLNER (35) untersucht. Die Identität beider Farbstoffe ist wahrscheinlich, aber nicht bewiesen. Die Annahme von FRITSCH, es handle sich um ein Anthrachinonderivat, ist sehr unwahrscheinlich. ZELLNER hält den Farbstoff für das saure Kaliumammoniumsalz einer vielleicht glucosidischen Verbindung.

Eigenschaften. Der amorphe, dunkelbraune, aschehaltige Farbstoff wird von Eisessig, Aceton und absolutem Alkohol gelöst, wird aber von Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nicht aufgenommen. Alkalien und Ammoniak lösen mit dunkelbraunroter Farbe. Schwermetallsalze erzeugen in der etwas Ammoniak enthaltenden Lösung braune Niederschläge. Mit Silbernitrat entsteht ein roter, mit Platinchlorid ein olivgrüner Niederschlag. Das Spektrum zeigt ein Absorptionsband bei den Linien F bis H.

Der Farbstoff von FRITSCH war stickstoff-, schwefel- und phosphorfrei; die Analysen ergaben im Mittel 62,22 % C und 4,17 % H. ZELLNERS Farbstoff ergab 61,70 % C und 4,49 % H; bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure wurde Zucker nachgewiesen.

Isolierung. Der trockene und möglichst reife Pilz wird zerrieben und mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand des Alkoholextraktes wird nach FRITSCH durch Ausäthern von Fett befreit, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Der braune Niederschlag wird mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung eingedampft. ZELLNER hat das aus Alkohol abgeschiedene Rohprodukt in wasserhaltigem Aceton gelöst, filtriert und eingeengt; diese Operation wurde mehrmals wiederholt.

6. Aspergillin
(aus *Aspergillus niger*).

Der dunkle Conidienfarbstoff von Aspergillus niger ist von LINOSSIER untersucht worden. Die Sporen wurden mit verdünnter Ammoniaklösung ausgezogen und der Extrakt mit schwacher Salzsäure gefällt, über weitere Reinigungsversuche wird nicht berichtet. Das Produkt ist kaum löslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln, nur von Alkohol-Eisessig wird es etwas aufgenommen. Es ist ganz unlöslich in verdünnten Säuren, wird jedoch von verdünnten Laugen und von der Lösung alkalisch reagierender Salze leicht mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

Die braune Alkohol-Eisessig-Lösung zeigt von Rot nach Violett zunehmende Absorption, jedoch ohne charakteristische Banden.

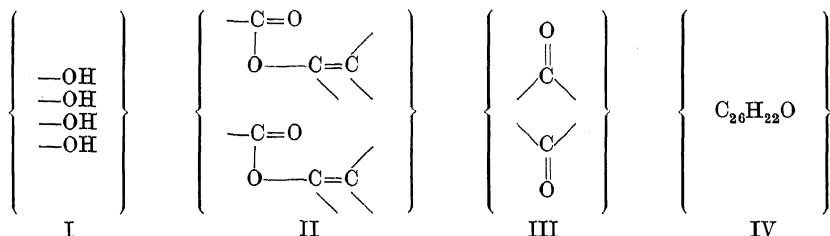
Aspergillin hinterläßt beim Verglühen Eisenoxyd; mit Natriumhydrosulfit entsteht eine goldgelbe Lösung, die sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch wieder bräunt. Diese Eigenschaft sowie der Eisengehalt des (amorphen!) Produktes veranlassen LINOSSIER, von einer überraschenden Ähnlichkeit mit dem Hämatin zu sprechen und dem Aspergillin eine Rolle bei der Atmung zuzumessen. Indessen kann von einer Ähnlichkeit des Aspergillins mit Hämatin natürlich gar keine Rede sein. Sein Verhalten bei der Reduktion und der Reoxydation entspricht einfach dem einer Küpe, wie man sie aus sehr vielen Farbstoffen erhalten kann.

d) Grüne Pilzfarbstoffe.

1. Xylindein

(Farbstoff der *Peziza aeruginosa* P. [*Chlorosplenium aeruginosum* Tul.]).

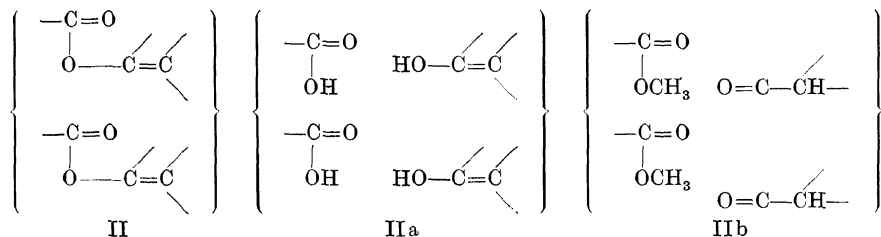
Der malachitgrüne Farbstoff des grünfaulen Holzes ist von Liebermann im Jahre 1874 in Krystallen erhalten worden, jedoch haben erst neuere Untersuchungen von F. Kögl (14) und G. v. Taeuffenbach sowie von F. Kögl (20) und H. Erxleben einen Einblick in den Bau dieser komplizierten Verbindung gebracht.

Xylindein besitzt die Zusammensetzung $C_{34}H_{26}O_{11}$. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen läßt sich der Bau des Farbstoffmoleküls durch folgendes Schema skizzieren:

I. Vier Hydroxylgruppen. Durch Acetylierung entsteht das gelbgefärbte, krystallisierte Tetra-acetyl-xylindein. Bei der Methylierung mit Diazomethan ist nur ein Dimethyläther zu erhalten, während sich die beiden anderen Hydroxylgruppen der Methylierung entziehen; hieraus darf jedoch nicht geschlossen werden, daß nur die beiden ersten Hydroxyle phenolischer Natur sind. Aus der Änderung der Farbe (Dimethyläther violett, Diacetyl-xylindein-dimethyläther gelb) folgt, daß mindestens auch die dritte Hydroxylgruppe phenolischen Charakter besitzt.

II. Zwei Enol-lacton-gruppen. Xylindein läßt sich durch Behandeln mit Natronlauge in ein Tetra-natriumsalz und dieses mit Silbernitrat in ein Disilbersalz umwandeln. Bei der Umsetzung mit Methyljodid entsteht ein krystallisierter blaugrüner Stoff, der Xylindeinsäuredimethylester $C_{36}H_{34}O_{13}$. Hierbei werden zwei Enol-lactongruppen aufgespalten, die entstandenen Carboxyle verestert, die beiden Enolhydroxyle jedoch in Ketogruppen umgewandelt:

—C=O
O——C=C
—C=O
O——C=C
II

—C=O
OH HO—C=C
—C=O
OH HO—C=C
IIa

—C=O
OCH_3 O=C—CH—
—C=O
OCH_3
O=C—CH—
IIb

Während beim Xylindein selbst alle Versuche zum Nachweis von Ketogruppen gescheitert sind, gibt Xylindeinsäure-dimethylester, der die Gruppierung IIb enthält, ein krystallisiertes Disemicarbazon. Bei der reduzierenden Acetylierung des Xylindeinsäure-dimethylesters entsteht ein Hexa-acetat $C_{48}H_{52}O_{19}$, das kein Semicarbazon mehr liefert. Es sind also die beiden Carbonyle in $-\mathrm{CH}-\mathrm{O}-\underset{\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}=\mathrm{O}$-Gruppen verwandelt und gleichzeitig die vier Hydroxyle von I acetyliert worden.

III. Chinonnatur des Xylindeins. Während bei den anderen untersuchten Pilzfarbstoffen die Chinonnatur leicht nachzuweisen war, ist dies beim Xylindein nicht ohne weiteres möglich gewesen. Gewöhnlich entsteht nämlich bei der reduzierenden Acetylierung glatt das entsprechende „Hydrochinon-diacetat"; Xylindein liefert dagegen eine acetylierte Leukoverbindung von gelber Farbe, die ebenso wie das gewöhnliche Acetylprodukt nur *vier* Acetyle enthält. Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs liefert das Tetra-acetyl-leuko--xylindein im Gegensatz zum Tetra-acetyl-xylindein jedoch 2 Mol. Methan. Die beiden „Hydrochinon-hydroxyle" scheinen sich also durch eine sterische Behinderung der Acetylierung zu entziehen. Die Bildung der gelben Xylindeinküpe erfolgt unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen. Bei der energischen Hydrierung werden weiterhin nur vier Wasserstoffatome (an den Enolgruppen) aufgenommen. Dies ist auffällig, da Xylindein durch Permanganat weitgehend verbrannt wird. Man muß deshalb annehmen, daß im Xylindein ein kompliziertes Chinon vorliegt, dessen Doppelbindungen sich „polyenartig" durch einige Kerne ziehen. Die Hydrierung hat dann die Umwandlung in ein stabiles *benzoides* System zur Folge.

IV. Ringsystem und Seitenkette. Wird Xylindein mit alkoholischer Kalilauge vom Siedepunkt 175° behandelt, so tritt nach dem Ansäuern penetranter Fettsäuregeruch auf. Die flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf destilliert, neutralisiert und mit ω-Brom-p-jod-acetophenon umgesetzt. Auf diese Weise konnte n-Buttersäure und Essigsäure als Abbauprodukt des Xylindeins nachgewiesen werden. Über das dem Xylindein zugrunde liegende Ringsystem gab die Mikrozinkstaubdestillation des Hexa-acetyl-tetrahydro-leuko-xylindeinsäuredimethylesters Auskunft. Hierbei entstand in relativ guter Ausbeute *Phenanthren.*

Nachweis. Xylindein krystallisiert aus Phenol in sehr schönen Blättchen von rhombischem Umriß und violetter Oberflächenfarbe. Der ebene Winkel ist etwa 79° bzw. 101°. Die durch den stumpfen Winkel von 101° gehende Auslöschungsrichtung bildet im weißen Licht mit der einen Begrenzungslinie einen Winkel von etwa 30°; die in dieser Richtung schwingenden Strahlen zeigen fast keine Absorption, während die darauf senkrechten Schwingungen sehr stark absorbiert werden, so daß je nach der Dicke ein dunkelblaugrüner bis fast schwarzer Farbton entsteht.

Reines Xylindein ist außerordentlich schwer löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur beträgt die Löslichkeit in Phenol nur etwa 1 Promille. Noch weniger löslich ist es in Chloroform; die meisten übrigen organischen Lösungsmittel werden kaum angefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Xylindein gut mit dunkelgrüner Farbe.

Wird Xylindein mit 10proz. Natronlauge versetzt, so tritt keine Lösung ein. Nach eintägigem Stehen haben sich aber die Krystalle in das in Lauge völlig unlösliche Natriumsalz verwandelt. Durch Abfiltrieren und Auswaschen mit 50proz. Alkohol bis zur neutralen Reaktion läßt sich das amorphe Natriumsalz gewinnen. Es ist in Wasser sehr leicht mit tiefblaugrüner Farbe löslich. (ROMMIERS wasserlösliches Xylindein ist offensichtlich das Natriumsalz gewesen.)

Xylindein läßt sich leicht verküpen. Wolle wird smaragdgrün gefärbt.

Spektralbefund (Lösung in konzentrierter Schwefelsäure): Beschattung bis 590,3; weiterhin leichte Beschattung, die sich von 573—558 zu einem deutlichen Streifen verstärkt. Neuer Streifen von 510—499. Endabsorption 474.

Isolierung. 100 g gemahlenes grünfaules Buchenholz werden mit einem Liter möglichst wasserarmen Phenolum liquefactum versetzt, durchgerührt und etwa 15 Stunden bei 60° aufbewahrt. Dann wird warm abgesaugt und zum Filtrat

Wasser zugesetzt, bis sich eine Schicht des letzteren abtrennt. Man läßt dann 2—3 Tage stehen. Der Farbstoff scheidet sich in schönen glitzernden Blättchen ab. Das einmal extrahierte Holz wird nochmals mit frischem Phenolum liqu. ausgezogen und diese Lösung dann zur Extraktion frischen Holzmehles verwendet. Die Ausbeute an krystallisiertem Xylindein beträgt durchschnittlich 0,5—0,8% des Holzgewichtes. Zur weiteren Reinigung wird aus möglichst wasserreichem Phenolum liqu. umkrystallisiert.

2. Grüner Farbstoff aus *Leotia lubrica* PERS.

Der grüne Farbstoff kommt in dieser Helvellacee neben einem Lipochrom und einem gelbbräunlichen Pigment vor. Nach ZOPF wird der Pilz mit 90proz. Alkohol ausgezogen, die Lösung eingedampft und der Rückstand zur Entfernung der beiden Begleitfarbstoffe mit Äthylalkohol und Methanol extrahiert. Der zurückbleibende grüne Farbstoff ist krystallisiert; er löst sich in heißem Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig; von absolutem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzin wird er nicht aufgenommen. Die spangrüne wäßrige Lösung wird durch Ätznatron in grauen Flocken gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit olivgrüner, konzentrierte Salpetersäure mit rötlichvioletter Farbe, die bald ins Gelbe übergeht.

Über die Zusammensetzung und die Konstitution des Farbstoffes ist nichts bekannt.

e) Blaue Pilzfarbstoffe.

Die spontane Blaufärbung, welche beim Anbrechen verschiedener Boletusarten entsteht, ist bereits beim *Boletol* besprochen worden. Dendroctenus ponderosae färbt das Holz von Pinus ponderosa blau, doch soll es sich bei dieser „Blaufäule" des Holzes nach MÜNCH nur um einen optischen Effekt handeln.

Bulgarcoerulein (aus *Bulgaria inquinans* FRIES).

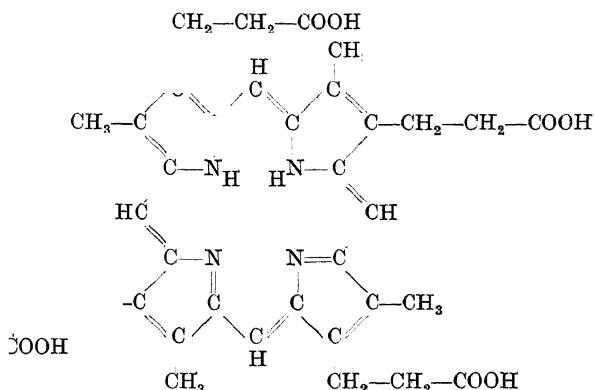
Bei der Isolierung des Bulgariins (s. d.) hat Zopf auch einen blauen Farbstoff beobachtet. Beim Ausschütteln der Chloroformextrakte des Pilzes mit Wasser scheidet sich eine blaugrüne Masse ab. Diese wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und durch Ausziehen mit Äther von Begleitstoffen befreit.

Der amorphe gereinigte Farbstoff löst sich in Methanol mäßig leicht mit prächtig blauer Farbe (im Tone einer Kupfersulfatlösung). Er ist in kaltem Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol ganz unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv spangrüner Farbe, die bei Wasserzusatz malvenrot wird; gleichzeitig tritt eine kupferrote Fällung auf. Durch konzentrierte Alkalien und durch Schwermetallsalze entstehen schmutzig spangrüne Fällungen. Die Methanollösung fluoresciert nicht und zeigt keinerlei Absorptionsbänder.

f) Violette Pilzfarbstoffe.

1. Koproporphyrin aus Hefe.

In den letzten Jahren ist es HANS FISCHER (9) und seinen Mitarbeitern gelungen, *Koproporphyrin* aus Hefe in krystallisiertem Zustand zu isolieren und durch Analyse und spektroskopischen Vergleich mit Koproporphyrin anderer Herkunft zu identifizieren. Überdies konnte durch Reinkulturen an *Saccharo-*

myces anamensis[1] der scharfe Nachweis erbracht werden, daß der Pilz selbst imstande ist, das Porphyrin[2] zu synthetisieren und es nicht etwa aus der Nährlösung aufnimmt.

Isolierung und Nachweis. Etwa 140 g der Reinkulturhefe wurden in $^1/_2$ l Eisessig eingetragen und wiederholt geschüttelt. Am andern Tage wurde auf der Nutsche abgepreßt und der Rückstand mit Eisessig ausgewaschen. Die Eisessigfiltrate wurden eingeengt, filtriert und mit viel Äther geschüttelt. Durch Zusatz von Wasser wurde entmischt, die Ätherschicht gründlich mit Wasser ausgewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 2,5proz. Methylalkohol-Chlorwasserstoff verestert. Nach dem Filtrieren wurde die freie Säure unter Eiskühlung mit Sodalösung neutralisiert. Die entstandene Fällung wurde abfiltriert und in wenig heißem Methanol gelöst. Beim langsamen Abkühlen schieden sich die prächtig violettroten Krystallnadeln des Koproporphyrin-tetramethylesters ab. Schmelzpunkt 251°.

Spektrum in Chloroformlösung.

I 625—618, II (597—592), III 581—572; 570—564, IV 539—525, V 511—486.

2. Violette Farbstoffe von *Agaricus laccatus* Scop. und *Cortinarius violaceus* L.

Die violetten Pigmente dieser Hutpilze sind außerordentlich hinfällig; Bachmann hat die schmutzig violetten wäßrigen Auszüge spektroskopisch untersucht.

Agaricus laccatus Scop.:

I 639—614, II 599—589, III 560—543—433; Endabsorption 430.

Cortinarius violaceus L.:

I 650—626, II 599—583, III 555—547—452; Endabsorption 428.

Die beiden Spektren zeigen die auffälligste Übereinstimmung in der Zahl, Stärke und Lage der Absorptionsbänder, von denen das zweite blasser als das erste, das dritte am schwächsten ist.

Die violetten Auszüge färben sich an der Luft sehr rasch braun; durch Alkoholzusatz wird die Lösung entfärbt.

---

[1] Auch Aspergillus oryzae und schwarze Hefe erzeugen Koproporphyrin.
[2] Neben Koproporphyrin wurde auch noch Hämin und Protoporphyrin in der Hefe beobachtet.

3. Farbstoffe von *Lactarius deliciosus* L.

Über die Pigmente des Reizkers liegt ebenfalls nur eine spektroskopische Untersuchung von Bachmann vor. Der methylalkoholische Auszug frischer Pilze ist braunrot gefärbt. Beim Eindunsten der Lösung scheiden sich talgartige Massen aus, die abgetrennt werden. Der schließlich hinterbleibende amorphe, braune Rückstand gibt an Äther einen intensiv violetten Farbstoff ab. Wird die ätherische Lösung mit verdünnten Säuren ausgeschüttelt, so geht der Farbstoff mit bernsteingelber Farbe in die Säure. Nach Alkalizusatz kehrt die ursprüngliche Violettfärbung des Äthers wieder zurück.

Spektrum der violetten Lösung in 30 mm Schicht.

I 635—626, II 582—561, III 543—530, IV 512—487; 429.

Wenn die Lösung einen Tag an der Luft stand, war die Violettfärbung erhalten, das Bandenspektrum jedoch fast verschwunden.

Der Rückstand der Lösung wurde nach 3 Monaten wieder untersucht; er wurde mit Natronlauge verseift und die alkalische Lösung mit Natriumchlorid ausgesalzen. Die abgeschiedenen braunen Flocken geben an Petroläther wieder einen prachtvoll violetten Farbstoff, dessen Spektralbild mit dem der ursprünglichen Ätherlösung fast übereinstimmt:

18 mm Schicht

I 644—630, II 594—574, III 559—527, IV 515—491; 435.

Die Grünfärbung der frischen Bruchfläche des Pilzes erklärt sich vielleicht aus einer Kombination des gelben Pigmentes mit dem blauroten, das sich anscheinend erst an der Luft bildet.

g) Weitere wenig untersuchte Pilzfarbstoffe.

Name des Pilzes	Extraktionsmittel, Löslichkeit, Reaktionen	Spektrum	Autor
Aethalium septicum	der orangegelbe Farbstoff ist in Wasser, Alkohol, Äther leicht löslich	absorbiert etwa 520, jedoch ohne charakteristische Ma-	Reinke
Cephalosporium subsessile	das violette Pigment wird mit Säure rot, mit Alkalien wieder violett		G. Seliber
Cladonia coccifera Hoffm.	die scharlachroten Köpfchen werden mit Äther vorbehandelt, dann mit verdünnter Ammoniaklösung ausgezogen. Die dunkelrote Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen; dieser hinterläßt ein Öl, das wiederholt mit Wasser behandelt und schließlich mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt wird	rohe ammoniakalische Lösung in 150 mm Schicht 678—636; Beschattung ab 628; gereinigte Lösung in 30 mm Schicht 680—607; 539	Bachmann
Epicoccum purpurascens (Ehrenberg)	das rote, alkoholische Pigment dieses Schimmelpilzes wird durch Säurezusatz gelb, mit Alkali wieder rot	Bandenmaximum bei 468—448	C. Naumann
Fusarium Heidelbergianum	das rote Pigment wird mit Säuren gelb, mit Alkali wieder rot		G. Seliber

Name des Pilzes	Isolierung und Eigenschaften	Spektrum	Autor
Gemmophora purpurascens	der carminrote Farbstoff dieser Hyphomycete ist in Wasser und wäßrigem Alkohol leicht löslich, in Chloroform, Benzin, Benzol unlöslich	nicht charakteristisch	L. SCHKORBATOW
Gomphidius viscidus L. Gomphidius glutinosus SCHÄFF.	a) roter Farbstoff: unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther; amorph; b) gelber Farbstoff aus den Stielen: leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Oxydationsmittel wird der gelbe Farbstoff anscheinend in den roten verwandelt, wie auch das gelbe Fleisch des frischen Pilzes sich beim Bruch rasch rötet	in dünner Schicht schwache Bande von 623—567; einseitige Absorption des blauen Endes bis ins Grün	BACHMANN

Name des Pilzes	Extraktionsmittel, Löslichkeit, Reaktionen	Spektrum	Autor
Hygrophorus conicus SCOP.	mit wenig Wasser extrahiert; amorph; mäßig löslich in 50proz. Alkohol	Absorption des blauen Endes	BACHMANN
Hygrophorus puniceus FR.	unlöslich in 96proz. Alkohol, Benzol		
Hygrophorus coccineus SCHÄFF.	verdünnte H_2SO_4: rötlich, NaOH: blaßgelb; Bleiacetat: fleischrote Fällung		
Lactarius turpis WEINM. (Mordschwamm)	hellbrauner Farbstoff, der sich in Ammoniak violett löst		HARLEY
Mucor Rouxianus WEHMER	Der Pilz bildet ein orangegelbes Pigment, wenn er bei 15° auf gekochtem Reis gezüchtet wird, nicht dagegen in Zuckerlösungen. In den protoplasmafreien Filamenten findet sich der Farbstoff in feinen Nadeln und Lamellen krystallisiert. Konzentrierte Schwefelsäure verändert die Farbe nicht		VUILLEMIN
Nectria cinnabarina TODE	die gepulverte Conidienform färbt Schwefelkohlenstoff blaurot. Die Färbung blaßt am Licht rasch aus	I 587—543, II 528—491 (II ist dunkler)	BACHMANN
Panus stipticus FR.	das braune Pigment ist durch Alkohol und Äther extrahierbar; die alkoholische Lösung fluoresciert grün; mit Schwefelsäure wird sie schmutzigrot gefärbt		A. ROSOLL
Penicillium variabile	der Pilz bildet ein gelbes Pigment, wenn er auf Rohrzucker oder Dextrinlösung gezüchtet wird, nicht aber auf festem Gelatinesubstrat. Der gelbe Farbstoff ist in Alkohol und Benzin löslich, wird durch Säuren rot, durch Alkalien entfärbt		R. MEYER

Name des Pilzes	Isolierung und Eigenschaften	Spektrum	Autor
Peziza echinospora Karst	die völlig reifen Becher geben an Wasser einen weinroten Farbstoff ab. Diese Lösung wird durch Mineralsäuren gelb; beim Neutralisieren wieder rot	die wäßrige Lösung zeigt einen Streifen von 538—494, der bei Zusatz von Ammoniak ins Gelb verschoben wird: 627—556 (60 mm Schicht)	Bachmann
Peziza sanguinea Pers.	Xylerythrinsäure. Das infizierte Holz wird mit Alkohol ausgezogen. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand in verdünnter Natronlauge aufgenommen und mit Säuren gefällt. Der braune amorphe Farbstoff löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform; mit wenig Ammoniak dunkelgrün	beim roten Farbstoff wenig charakteristisch; bei der grünen Lösung mit Ammoniak: (25 mm Schicht) 619; 585—515; 463	Bachmann
Telamonia armillata Fr. („Geschmückter Gürtelfuß“)	der rote „Gürtel“ vom Stiel abpräpariert und mit Alkohol und etwas Natronlauge ausgezogen	diese Lösung zeigt zwei Banden im Grün: I 558—541, II 523—497	Bachmann
Uredo aecidioides Müll.	werden die Sporen in Glycerin eingelegt, so krystallisieren im Zellinhalt carminrote Platten, Säulen und Nadeln von verschiedener Größe		J. Müller

B. Bakterienfarbstoffe.

a) Rote Bakterienfarbstoffe.

1. Prodigiosin.

Von allen Bakterienfarbstoffen hat das auffällige rote Pigment des Bacillus prodigiosus wohl das meiste Interesse gefunden. Durch die Berichte über blutende Speisen läßt sich das gelegentlich epidemische Auftreten des B. prodigiosus bis ins Altertum zurückverfolgen. In den älteren Arbeiten von Griffiths und Kraft ist die Reindarstellung des Farbstoffes nicht gelungen.

Dagegen konnten neuerdings F. Wrede (32) und O. Hettche krystallisierte Salze mit Überchlorsäure, Pikrinsäure, Salicylsäure, Benzoesäure u. a. darstellen. Die Analysenwerte passen am besten auf die Formel $C_{20}H_{25}ON_3$, Ac (Ac = einbasische Säure).

Eigenschaften. Die freie Base bildet amorphe Blättchen, die wie Fuchsin grünen Metallglanz zeigen. Sie ist ebenso wie ihre Salze fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien. Die Lösungen der Salze sind intensiv rot gefärbt, die der freien Base gelbbraun. Prodigiosin ist ziemlich beständig gegen Reduktionsmittel, aber empfindlich gegen Oxydationsmittel. Die spektroskopische Untersuchung wurde von Formánek durchgeführt; die alkoholische Lösung des Perchlorats zeigt einen Hauptstreifen bei 5375 Å.-E., einen Nebenstreifen bei 5010 Å.-E. Auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure verschieben sich die Streifen auf 5355 und 4985 Å.-E. In Xylol liegen die Streifen bei 5415 und 5050 Å.-E.

Gewinnung des Prodigiosins. Die Züchtung des Bacillus prodigiosus wird nach WREDE und HETTCHE am besten auf dünnen Agarschichten vorgenommen, die Pepton, Maggis Fleischbrühe, Glucose und etwas Magnesiumsulfat enthalten. Die Farbstoffbildung ist bei einer Temperatur von ca. 25° nach 4—5 Tagen optimal.

Aus 1 m² Kulturfläche ließen sich ca. 150 mg des reinen Farbstoffes gewinnen. Hierzu wird die rahmartige rote Masse (ca. 150 cm³) im Scheidetrichter mit etwa 70 cm³ 10proz. Natronlauge durchgeschüttelt. Nach etwa 2 Stunden setzt man je 250 cm³ Alkohol und Petroläther zu und schüttelt kräftig durch. Die obere Schicht wird ca. fünfmal mit dem gleichen Volumen Petroläther ausgeschüttelt. (Zur Abtrennung der Emulsionen wird jedesmal etwas Alkohol zugefügt.) Die vereinigten Petrolätherextrakte werden auf ca. 250 cm³ eingeengt, dreimal mit je $^1/_2$ l Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Filtrieren wird der Petrolätherauszug auf 50 cm³ eingeengt und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Chlorhydrat ausgefällt. 1 g Chlorhydrat wird unter Erwärmen in 100 cm³ 96proz. Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung langsam mit 5proz. Perchlorsäure versetzt. Das Perchlorat scheidet sich nach kurzer Zeit in metallisch glänzenden Krystallen ab.

2. Weitere rote Bakterienfarbstoffe.

M. HEFFERAN gibt eine Zusammenstellung der roten Bacillen, die zum Teil dem Prodigiosin sehr ähnliche Pigmente hervorbringen: B. ruber indicus, B. ruber plymouthensis, B. kiliensis, B. miniaceus, B. rutilus, B. amyloruber, B. fuchsinus, B. ruber miquel.

Es ist noch nicht festgestellt, ob diese Pigmente mit Prodigiosin identisch sind. Dies gilt z. B. auch von dem Farbstoff des Bacillus subkiliensis, der von PETROW beschrieben wurde. Der von KRAINSKY erwähnte Farbstoff des Actinomyces erythrochromogenes ist dagegen sicher von Prodigiosin verschieden. Er löst sich gut in Wasser, die Lösung wird durch Alkohol gefällt; auch in Äther und Chloroform ist die Verbindung unlöslich; der Farbton wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert.

3. Farbstoffe der Purpurbakterien.

Mit den Farbstoffen der Purpurbakterien hat sich MOLISCH eingehend beschäftigt; später hat J. BUDER (3) über diese Verbindungen zusammenfassend berichtet. Wird eine Reinkultur von Rhodobacillus[1] palustris MOLISCH (noch feucht) mit Alkohol ausgezogen, so wird dieser grün gefärbt. Der grüne Farbstoff, das *Bakteriochlorin*, läßt sich aus der alkoholischen Lösung mit Chloroform oder Benzin ausschütteln. Die Lösungen zeigen im Gegensatz zu Chlorophyllösungen fast keine rote Fluorescenz. Auch das Spektralbild st von Chlorophyll völlig verschieden:

650; breites Band („D-Streifen") 615—565; Endabsorption 535 (Maximum des D-Streifens bei etwa 600; Schicht: 10 mm).

Bakteriochlorin ist in alkoholischer Lösung bedeutend lichtempfindlicher als Chlorophyll; im Sonnenlicht tritt schon nach $^1/_2$ Minute Braunfärbung ein. Die gleiche Verfärbung erfolgt beim Zusatz verdünnter Kalilauge. Bakteriochlorin ist also sicher von Chlorophyll verschieden; über seine chemische Natur ist nichts bekannt.

[1] Auch Rhodobacterium capsulatum, Rhodospirillumarten, Chromatium sind untersucht worden.

Nach Entfernung des Bakteriochlorins kann man aus der nunmehr mißfarbenen Bakterienmasse mit Schwefelkohlenstoff prachtvoll carminrote Lösungen des *Bakteriopurpurins*[1] α erhalten.

Spektrum in Schwefelkohlenstoff (10 mm Schicht).
I 585—555, II 540—515, III (sehr schwach) 500—485.

Spektrum der bräunlichroten Chloroformlösung.
I 560—530, II 520—485.

Aus einer Rhodospirillumspezies wurde ein *Bakteriopurpurin β* erhalten, dessen Bänder etwas gegen Violett verschoben sind:

Spektrum der Schwefelkohlenstofflösung (15 mm Schicht).
I 560—535, II 520—490, III (sehr schwach) 480—460.

Spektrum in Chloroformlösung.
I 530—510, II 500—480, III (sehr schwach) 463—448.

Die lebenden Purpurbakterien zeigen ein Kombinationsspektrum, in welchem der D-Streifen des Bakteriochlorins stark hervortritt.

Beim Eindunsten einer Chloroformlösung von Bakteriopurpurin bilden sich lachsrote oder bräunlichrote Krystalle. Diese sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure nehmen sie eine tief indigoblaue bis blauviolette Farbe an. Vorübergehend blau färben sie sich auch mit konzentrierter Salpetersäure und mit gesättigtem Bromwasser. Alle diese Reaktionen weisen auf ein Carotinoid hin; das Spektrum ist von Carotin verschieden.

b) Gelbe und braune Bakterienfarbstoffe.

Außer dem Bakteriopurpurin sind auch noch mehrere andere Bakterienpigmente wegen ihrer blauen Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure zu den Carotinoiden zu rechnen. ZOPF beschrieb Lipochrome bei

Staphylococcus rhodochrous Z. Micrococcus Erythromyxa Z.	rotgelb; breites Absorptionsband bei F.
Bacterium Chrysogloia Z. Bacterium egregium Z. Micrococcus aureus (ROSENBACH)	gelb; zwei Banden bei F. und zwischen F. und G. (497—492; 456—442)

M. erythromyxa enthält den Farbstoff in Form von Krystallaggregaten.

Weiter sind bei Micrococcus superbus, M. stellatus, Sphaerotilus riseus und M. (Staph.) pyogenes Lipochromreaktionen beschrieben.

Nach einer neueren Arbeit von V. READER (28) bringt *Sarcina aurantiaca* ein Gemisch von Carotin und Lycopin hervor, wie aus den spektroskopischen Befunden bei der Fraktionierung nach TSWETT geschlossen wurde. Das Lipochrom von *Streptothrix corallinus* scheint dagegen von den bekannten Carotinoiden verschieden zu sein.

Der gelbe wasserlösliche Farbstoff von *Actinomyces cellulosae* wird durch Alkali violettrot; das ebenfalls von KRAINSKY erwähnte gelbe Pigment des Actinomyces flavus ist wasserunlöslich. Die chemische Natur der beiden Verbindungen ist unbekannt.

[1] J. BUDER gebraucht die Bezeichnung Bakterioerythrin, da das Farbstoff*gemisch* früher Bakteriopurpurin genannt wurde.

A. THORPE untersuchte das braune Pigment des *Bacterium brunneum.* Es ist in Alkohol, Äther und Chloroform löslich, unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Das amorphe Pigment enthält 77,7% C und 5,62% H.

Die braunen Farbstoffe von Micrococcus ureae, Acetobacter melanogenum, Azotobacter chroococcum sind chemisch nicht näher untersucht. Bei den verschiedenen Farbnuancen des Bacillus cyanofuscus und Bac. mesentericus niger, die von Blau nach Braun übergehen, scheint es sich um Zersetzungsvorgänge zu handeln; die verschiedenen Färbungen des Bacillus polychromogenes, welche bei der Züchtung in verschiedenen Medien entstehen, sind nach CHALMOT und THIRY wahrscheinlich auf p_H-Unterschiede zurückzuführen.

c) Grüne Bakterienfarbstoffe.

Der Farbstoff der *Chlorobakterien*, die biologisch den roten Schwefelbakterien nahestehen, wurde von METZNER (25) untersucht. Der alkoholische Auszug der Bakterien ist „freudig grün" gefärbt und besitzt eine schöne fleischrote Fluorescenz. Das spektroskopische Bild zeigt, daß das *Bakterioviridin* mit dem bereits besprochenen grünen Farbstoff der Purpurbakterien (Bakteriochlorin) nichts gemeinsam hat. Bakterioviridin ist auch sicher nicht mit Chlorophyll identisch, trotzdem die Spektren eine gewisse Ähnlichkeit im Aufbau zeigen.

Durch Zusatz verdünnter Säure wird die alkoholische Lösung — wie jene des Chlorophylls — braun gefärbt; die Spektren[1] sind aber auch hier deutlich voneinander verschieden.

Das dunkelgrüne Pigment des *Actinomyces viridochromogenes*, welches sich nach KRAINSKY mit konzentrierter Schwefelsäure rot färbt, ist nicht näher untersucht. Der alkoholische Auszug des *Bacillus viridi glaucescens n. spec.* hinterläßt beim Eindunsten, wie SACK (30) angibt, blaue krystallinische Plättchen.

Chlororaphin.

(Farbstoff des *Bacillus chlororaphis* G. und S.)

Im Jahre 1911 hat PH. LASSEUR in einer schönen Arbeit eingehend die Kulturbedingungen sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften des grünen Stoffwechselproduktes studiert, das in den Kulturen des Bacillus chlororaphis in krystallisierter Form ausgeschieden wird. Die Konstitution des Chlororaphins ist in einer Untersuchung von F. KÖGL (21) und J. J. POSTOWSKY aufgeklärt und in einer unveröffentlichten Arbeit von F. KÖGL und B. TÖNNIS völlig bewiesen worden. LASSEUR beschrieb neben Chlororaphin noch zwei weitere Verbindungen, das gelbe, wasserlösliche Xanthoraphin als biologische Vorstufe, das ebenfalls gelbe, aber in Wasser schwer lösliche Oxychlororaphin als Oxydationsprodukt des grünen Farbstoffes:

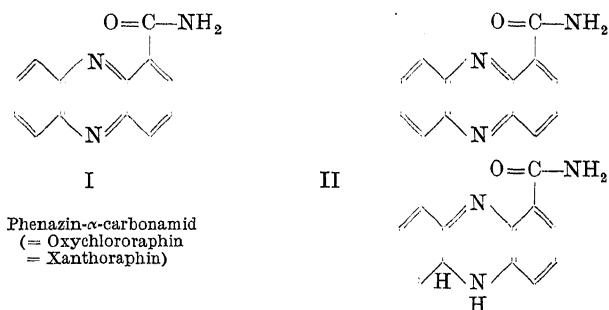
$$\text{Xanthoraphin} \xrightarrow[\text{reduziert zu}]{\text{in den Kulturen}} \text{Chlororaphin} \xrightarrow[\text{oxydiert zu}]{\text{an der Luft}} \text{Oxychlororaphin.}$$

Oxychlororaphin, von welchem 240 mg des LASSEURschen Originalpräparates zur Verfügung standen, besitzt die Formel $C_{13}H_9ON_3$. Beim Kochen mit Kalilauge wird 1 Mol. Ammoniak abgespalten; es bildet sich eine Carbonsäure $C_{13}H_8O_2N_2$, die bei der Destillation mit Natronkalk zu Phenazin decarboxyliert wird. Oxychlororaphin ist identisch mit Phenazin-α-carbonamid (I), das auf

[1] Vgl. die von METZNER (25) gegebenen Abbildungen.

synthetischem Wege dargestellt werden konnte. Wie verschiedene andere Phenazinderivate geht es bei der milden Reduktion, z. B. mit Zinkstaub in siedendem Wasser, in eine grüne „chinhydronartige“ Verbindung[1] II über, die aus dem Phenazinderivat und dem entsprechenden Dihydroprodukt aufgebaut ist. Der synthetische grüne Farbstoff ist mit dem natürlichen Chlororaphin vollkommen identisch. Durch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach der Methode von ZEREWITINOFF konnte der unsymmetrische Bau der Dihydrokomponente bestätigt werden. Ebenso wie Oxychlororaphin hat sich auch Xanthoraphin, das primäre Stoffwechselprodukt des Bacillus als identisch mit Phenazin-α-carbonamid (I) erwiesen:

I — Phenazin-α-carbonamid (= Oxychlororaphin = Xanthoraphin)

II

Eigenschaften von Chlororaphin und Phenazin-α-carbonamid. Chlororaphin scheidet sich aus Aceton-Wasser in feinen, grasgrünen Nädelchen ab, die in Stickstoffatmosphäre bei 228—230° (unkorr.) schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Petroläther, Benzin, Toluol und in Alkalien. In den Alkoholen ist es wenig, in Aceton, Phenol, Anilin, Eisessig sowie in Mineralsäuren ist es leicht löslich. An der Luft wandeln sich die Krystalle allmählich völlig in Phenazin-α-carbonamid um.

Spektrum des Chlororaphins nach LASSEUR:

34,5 mg des durch Reduktion von „Oxychlororaphin“ gewonnenen Farbstoffes in 100 cm³ Aceton-Salzsäure (8 cm³ HCl auf 100 cm³ Lösungsmittel), Schichtdicke 35 mm:

I 729—672,	II 659—610,	III 598—569.
Max. 704,8,	Max. 637,6,	Max. 587.

Bei einer Schichtdicke von 40 mm ist eine sehr schwache vierte Bande zu beobachten:

IV 541—531;	Endabsorption 497.
Max. 537,4,	

Phenazin-α-carbonamid krystallisiert aus Methanol in glänzenden, blaßgelben Nadeln, die bei 241° schmelzen. Die Krystalle sind unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Wasser, Äther und den Alkoholen, etwas besser in Chloroform, Aceton und Eisessig.

Gewinnung von Chlororaphin. Bacillus chlororaphis wird nach LASSEUR in „synthetischer“ Nährlösung (0,7 g Asparagin, 2,5 g Glycerin, 0,1 g K_2HPO_4, 0,5 g $MgSO_4$, 0,04 g $CaCl_2$, 0,01 g $FeSO_4$ auf 100 g Wasser) gezüchtet. Die Kulturen werden nach fünftägigem Wachstum aufgearbeitet. Die Nährflüssigkeit

[1] In gelben und braunen Lösungen ist Chlororaphin in die beiden Komponenten „disproportioniert“, während im Krystall und in mineralsauren Lösungen ein „monomolekulares“ radikalartiges System vorliegt.

wird vorsichtig abgegossen, die zurückbleibende Bakterienhaut mit den anhaftenden Chlororaphinkrystallen in Wasser suspendiert und bei niedriger Tourenzahl zentrifugiert. Nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wird die Chlororaphinschicht des Bodenkörpers nach Möglichkeit abgetrennt, in Wasser suspendiert und neuerdings zentrifugiert. Diese Arbeitsweise wird noch einige Male wiederholt und hierauf das Chlororaphin unter Sauerstoffausschluß abfiltriert. Der Rückstand wird in einem mit Stickstoff gefüllten Exsiccator über P_2O_5 getrocknet. Dann wird zur Entfernung des beigemengten Phenazin-α-carbonamids zweimal mit einigen Kubikzentimetern Chloroform versetzt und rasch filtriert. Das auf diese Weise vorgereinigte Produkt wird in einem Apparat, der ein Arbeiten in reiner Stickstoffatmosphäre gestattet, unter Erwärmen in Aceton gelöst, filtriert und durch Zusatz des doppelten Volumens frisch ausgekochten, destillierten Wassers in verfilzten, grünen Nädelchen abgeschieden. Aus 1 l Nährlösung, die auf 10 Kolben verteilt war, wurden 37,5 mg Chlororaphin erhalten.

d) Blaue Bakterienfarbstoffe.

Über die Bakterienfarbstoffe der „blauen Milch" ist chemisch nichts bekannt. Bei H. MILDENBERG (27) findet sich die Angabe, daß der Farbstoff des *Bacillus cyanogenes* leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, in den übrigen organischen Solvenzien unlöslich ist. Die blaugrüne Lösung wird durch Säuren blau, durch Natronlauge rot gefärbt. Ein von MILDENBERG aus der Luft isolierter blauer Bacillus bringt einen Farbstoff hervor, der durch Salzsäure rot, durch Natronlauge grün, durch Ammoniak schmutzig violett gefärbt wird.

Bacillus indigonaceus oder indigoferus bringt einen in Wasser und Alkohol unlöslichen indigoblauen Farbstoff hervor. Der Farbstoff von Bacillus coelicor ist nur in Wasser oder wasserhaltigen Mitteln löslich; durch Säuren wird Rotfärbung, durch Alkalien Grünfärbung erzeugt.

Pyocyanin.

(Farbstoff des *Bacillus pyocyaneus*).

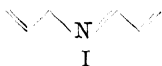
Die Konstitution des Pyocyanins ist von F. WREDE (33) und E. STRACK erforscht worden. Der blaue, basische Farbstoff, für welchen die Autoren die Formel $C_{26}H_{20}O_2N_4$ ermittelt haben, wird durch Alkalien bei Gegenwart von Luftsauerstoff in das gelbe Hemipyocyanin $C_{12}H_8ON_2$ umgewandelt. Dieses zeigt neben basischen Eigenschaften (Salzbildung mit Mineralsäuren) auch die eines Phenols (violettrote Lösung in Alkalien).

Hemipyocyanin konnte mit synthetischem α-Oxyphenazin (I) identifiziert werden. Die Ausbeuten bei dieser Spaltung weisen darauf hin, daß im Pyocyanin zwei Phenazinringe enthalten sind. Die fehlenden beiden Kohlenstoffatome

OH

N

N

I

müssen als Methylgruppen am Stickstoff angenommen werden, wobei allerdings ihre leichte Abspaltbarkeit durch Jodwasserstoff und durch Alkalisauerstoff in chemischer Hinsicht ungewöhnlich ist. Pyocyanin ließ sich jedoch auf überraschend einfachem Weg synthetisch aus α-Oxyphenazin erhalten. Das Di-

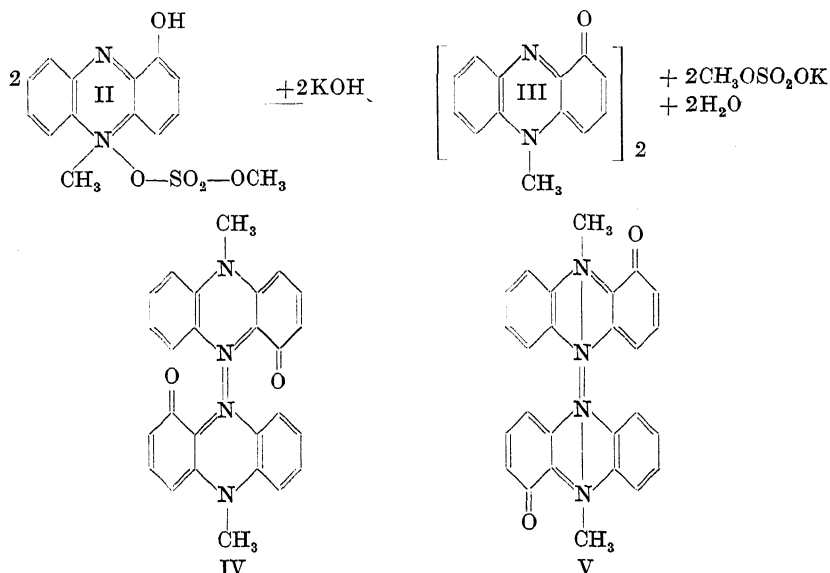
methylsulfat-Additionsprodukt (II) gibt beim Versetzen mit Alkalien in fast quantitativer Ausbeute Pyocyanin:

$$2\,\text{(II)} + 2\,KOH \rightarrow [\text{III}]_2 + 2\,CH_3OSO_2OK + 2\,H_2O$$

II: OH, N, N, CH_3, $O—SO_2—OCH_3$

III: O, N, N, CH_3

IV: CH_3, N, N, O, O, N, N, CH_3

V: CH_3, O, N, N, N, N, O, CH_3

Aus den Molekulargewichtsbestimmungen, deren Werte im Sinne der Formel $C_{26}H_{20}O_2N_4$ sprechen, folgern F. WREDE und E. STRACK die Konstitution IV oder V für Pyocyanin. Neuerdings ist durch L. MICHAELIS (26) sowie durch B. ELEMA (6) die Auffassung vertreten worden, daß Pyocyanin in wäßriger Lösung als eine Art freies Radikal mit „zweiwertigem" Stickstoff vorliegt. Die Formel des Pyocyanins wird demnach aus dem „halben" Molekül (III) durch partielle Reduktion unter Aufnahme eines Wasserstoffatoms abgeleitet. Die genannten Autoren kommen zu dieser Schlußfolgerung auf Grund der Bestimmung der Reduktions-Oxydationspotentiale des Farbstoffes.

Eigenschaften. Pyocyanin scheidet sich aus Chloroform-Petroläther in dünnen dunkelblauen Nadeln ab, die nach dem Trocknen im Aussehen an Indigo erinnern. Das Pyocyanin löst sich mit blauer Farbe wenig in kaltem Wasser, ebenso nur wenig in Benzol, Äther und Petroläther. Leicht löslich ist es in warmem Wasser, in Chloroform, in warmem Alkohol, in Nitrobenzol, Pyridin und Phenol. Die Lösungen zeigen keine scharfen Absorptionsbänder. Getrocknet schmilzt es bei langsamem Erhitzen scharf bei 133°, scheinbar ohne sich zu zersetzen. Wird eine kleine Menge trocken im Reagensglas erhitzt, so sublimieren in den oberen Teil des Rohres gelbe Krystalle von α-Oxyphenazin, während etwas Kohle zurückbleibt. Wird Pyocyanin in 2proz. Natronlauge gelöst, so erfolgt nach einigen Stunden Farbumschlag nach Rot (Bildung von α-Oxyphenazin).

Gewinnung. F. WREDE und E. STRACK haben die Züchtung des Bacillus auf Ragitbouillon MERCK bei p_H 7,8—8,0 vorgenommen; die Kulturen wurden 6 Tage bei 37° aufbewahrt. Neuerdings haben E. ELEMA (7) und A. C. SANDERS ein anderes Verfahren zur Gewinnung von Pyocyanin beschrieben, durch welches die Ausbeute auf das 15—20fache gesteigert werden kann. Die Züchtung wird bei 25° in Petrischalen von 20 cm Durchmesser vorgenommen, die 60 cm³ einer Nährlösung (1% Pepton, 0,5% Natriumchlorid, 12% Gelatine) enthalten und mit 1 cm³ einer jungen Kultur von *Pseudomonas pyocyanea* geimpft werden. Da die einzelnen Stämme nicht gleichwertig sind, empfiehlt es sich, vorher

durch vergleichende Versuche eine Auswahl zu treffen. Vom vierten Tage an wird der Pyocyaningehalt der Kulturen täglich durch eine colorimetrische Methode geprüft. Hierzu werden 5 cm^3 des Kulturmediums mit Luft geschüttelt, mit demselben Volumen Chloroform ausgezogen und diese Lösung (nach Filtration) mit einer wäßrigen Methylenblaulösung verglichen. Die optimale Farbstoffkonzentration (260 mg je Liter) wurde ungefähr nach 2 Wochen erreicht.

Zur Gewinnung des krystallisierten Pyocyanins werden die Kulturen nach WREDE und STRACK mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten, intensiv blauen Chloroformextrakte werden rasch mit wenig verdünnter Salzsäure ausgezogen, die das Pyocyanin mit roter Farbe aufnimmt. Nachdem die abgetrennte rote Lösung durch Zusatz von Natronlauge wieder alkalisch gemacht ist, wird neuerdings mit Chloroform ausgeschüttelt, der blaue Extrakt filtriert und im Vakuum eingedampft. Der krystalline Rückstand wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und auf 0° abgekühlt; hierbei scheidet sich der Farbstoff in tiefdunkelblauen Nadeln ab, die 10 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 60° abgegeben.

e) Violette Bakterienfarbstoffe.

In der Literatur sind zahlreiche Bakterienarten erwähnt, die in ihren Kulturen violette Farbstoffe hervorbringen. PH. LASSEUR (23) erwähnt in einer Zusammenfassung folgende Vertreter dieser Gruppe: B. violaceus ZIMM.; B. violaceus (ZOPF) ADAMETZ; B. violaceus MACÉ; B. violaceus EISENBERG; B. violaceus FRAENKEL; B. violaceus NIEMANN; B. janthinum ZOPF; B. janthinus ZIMM.; B. janthinus L. und N.; B. membranaceus amethystinus EISENBERG; B. m. amethystinus mobilis GERMANO; B. violaceus LAWRENTIUS; B. berolinensis indicus CLAESSEN; B. viscofucatus HARRISSON und BARLOW usf. Es steht nicht fest, ob die Farbstoffe dieser Bakterien miteinander identisch sind. Im Jahre 1927 ist ein

violetter Farbstoff von Chromobacterium violaceum

durch J. REILLY (29) und G. PYNE untersucht worden. Für die Züchtung dieses Bacteriums hat sich am besten eine Lactose-Pepton-Bouillon bewährt, die 3 Wochen bei 20° gehalten wurde. Das wasserunlösliche Pigment wird abfiltriert und die ausgewaschenen, getrockneten Filter in einer Vakuum-Extraktionsapparatur mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird im Vakuum eingeengt und mit dem 3—4fachen Volumen Wasser gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und zur Entfernung fettiger Begleitstoffe mit Chloroform behandelt. Hierauf wird der Farbstoff noch einmal aus Alkohol-Wasser umgefällt und schließlich durch Einengen einer alkoholischen Lösung amorph zur Abscheidung gebracht. Aus 6 l Bouillon wurden 60 mg dieses Produktes erhalten.

Eigenschaften. Die dunkelviolette amorphe Substanz zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Eisessig, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Die intensiv blauvioletten Lösungen in Alkohol und Aceton enthalten nur etwa 0,1 % Farbstoff, jene in Pyridin etwa 0,5 %. Alkalien lösen mit grüner Farbe, die beim Erhitzen über Blutrot nach Braun übergeht. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung in Campher machen die Formel $C_{50}H_{59}C_{15}N_5$ (oder eine ähnliche) wahrscheinlich.

VAN SLYKES Methode ergibt, daß ein Fünftel des Gesamtstickstoffes in primären Aminogruppen vorliegt.

In einer unveröffentlichten Untersuchung von F. KÖGL und B. TÖNNIS ist es gelungen, den violetten Farbstoff des Chromobacterium violaceum (Stamm,

FOLPMERS) krystallisiert zu erhalten. Für Violacein kommt — auch nach den Analysen einiger Derivate — die Zusammensetzung $C_{35}H_{25}O_6N_5$ oder $C_{42}H_{30}O_7N_6$ in Betracht. Zwischen diesen beiden Formeln ließ sich bisher keine Entscheidung treffen, da die Molekulargewichtsbestimmungen wegen der geringen Löslichkeit des Violaceins und seiner Derivate schwankende Werte ergaben. Das Farbstoffmolekül scheint von kompliziertem Bau zu sein; es ist nicht bekannt, von welchem Grundsystem es sich ableitet.

Eigenschaften. Violacein krystallisiert in tiefvioletten, grünlich schimmernden Nädelchen, die beim Erhitzen über 400° verkohlen. Der Farbstoff ist am besten löslich in Pyridin und Aceton, weniger leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, sehr schwer in warmem Äther, unlöslich in Petroläther und Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter, konzentrierte Salpetersäure mit braunroter Farbe; in konzentrierter Salzsäure und in allen verdünnten Säuren ist Violacein ganz unlöslich. Die grüne Lösung in normaler Lauge wird nach wenigen Minuten braun; beim Aufkochen färbt sie sich orangerot. Werden die genannten alkalischen Lösungen mit Essigester ausgeschüttelt, so färbt sich dieser bei der braunen Lösung violett, während er beim Ausschütteln der grünen und der orangeroten Lösung farblos bleibt. Aus letzteren läßt sich der Farbstoff erst nach dem Ansäuern in Essigester überführen. Wahrscheinlich ist in der orangeroten Lösung ein Lacton- oder ein Lactamring aufgespalten, während die grüne Stufe einem Phenolat entspricht.

Violacein zeigt in einer 0,001 proz. Acetonlösung bei 15 mm Schichtdicke eine undeutliche Beschattung von 640—630 mμ; bei 585 beginnt starkes Absorptionsband, das ohne Differenzierung bis zur Endabsorption (415 mμ) reicht.

Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin entsteht das Acetylprodukt des Violaceins, das in tiefroten, haarförmigen Nädelchen krystallisiert und fünf (bzw. sechs) Acetylgruppen im Molekül enthält.

Gewinnung. Die Nährlösung enthält 5 g Witte-Pepton, 5 g Lactose und 3 g Liebigs Fleischextrakt im Liter (vgl. die Angaben von REILLY und PYNE [29]). Die Züchtung wird bei 21—22° in ERLENMEYER-Kolben (Jena) von 750 cm³ Inhalt vorgenommen, die mit je 100 cm³ Nährlösung beschickt werden. Zur Impfung wird je 1 cm³ einer 5 Tage alten Kultur von Chromobacterium violaceum (Stamm, FOLPMERS) verwendet. Nach 14 Tagen werden die Kulturen, in welchen sich inzwischen ein schwarzvioletter Niederschlag abgeschieden hat, kräftig umgeschüttelt, vereinigt und zweckmäßig mit einer Sharpless-Superzentrifuge die gefärbte Bakterienmasse abgetrennt. Die Bakterienmasse aus 500 Kulturen (46 l) wird noch feucht mit etwa 3 l Aceton angerieben, $^1/_2$ Stunde auf der Maschine geschüttelt und filtriert. Der Rückstand wird nach dem Trocknen fein gepulvert und nochmals mit Aceton (1,5 l) ausgezogen. Die vereinigten, tiefvioletten Acetonextrakte werden auf 200 cm³ eingeengt; beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff als teilweise krystalline, blauschwarze Masse ab. Dieses Produkt wird nach dem Trocknen 1 Stunde in einer SOXHLET-Apparatur mit Äther behandelt, der Schmieren und andere Begleitstoffe entfernt. Nun wird mehrmals aus Aceton umkrystallisiert, wobei der Fortschritt der Reinigung durch die mikroskopische Untersuchung kontrolliert wird. Ausbeute: 1,8 g.

Literatur.

(*1*) BEZSSONOFF: Compt. rend. **159**, 448 (1914). — (*2*) BIRKINSHAW, J. H., u. H. RAISTRICK: Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B **220**, 245 (1931). — (*3*) BUDER, J.: Jahrb. f. Bot. **58**, 537 (1919).

(*4*) CHAPMAN, A. CH.: Biochem. Journ. **10**, 548 (1916). — (*5*) COYNE, F. P., H. RAISTRICK u. R. ROBINSON: Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B **220**, 297 (1931).

(6) ELEMA, B.: Rec. trav. chim. Pays-Bas **50**, 807 (1931). — (7) ELEMA, B., u. A. C. SANDERS: Ebenda **50**, 796 (1931).
(8) FISCHER, H.: Hoppe-Seylers Ztschr. **146**, 201 (1925). — (9) Ebenda **150**, **244** (1925).
(10) HETHERINGTON, A. C., u. H. RAISTRICK: Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. B **220**, 209, 269 (1931).
(11) KÖGL, F., u. J. J. POSTOWSKY: Ann. der Chemie **440**, 19 (1924). — (12) Ebenda **444**, 1 (1925). — (13) Ebenda **445**, 159 (1925). — (14) KÖGL, F., u. G. v. TAEUFFENBACH: Ebenda **445**, 170 (1925). — (15) KÖGL, F.: Ebenda **447**, 78 (1926). — (16) KÖGL, F., u. H. BECKER: Ebenda **465**, 211 (1928). — (17) KÖGL, F., u. Mitarbeiter: Ebenda **465**, 243 (1928). — (18) KÖGL, F., u. H. ERXLEBEN: Ebenda **479**, 11 (1930). — (19) KÖGL, F., H. ERXLEBEN u. L. JÄNECKE: Ebenda **482**, 105 (1930). — (20) KÖGL, F., u. H. ERXLEBEN: Ebenda **484**, 65 (1930). — (21) KÖGL, F., u. J. J. POSTOWSKY: Ebenda **480**, 280 (1930). — (22) KOTAKE, Y.: Hoppe-Seylers Ztschr. **90**, 254 (1914).
(23) LASSEUR, PH., u. F. GIRARDET: Contribution à l'étude des pigments microbiens. Nancy. (Ohne Jahresangabe).
(24) MARINO u. F. ZUCO: Gazz. chim. ital. **44** II, 437 (1914). — (25) METZNER, P.: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **40**, 125 (1922). — (26) MICHAELIS, L.: Journ. Biol. Chem. **92**, 211 (1931). — (27) MILDENBERG, H.: Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II **56**, 309 (1922).
(28) READER, V.: Biochem. Journ. **19**, 1039 (1925). — (29) REILLY, J., u. G. PYNE: Ebenda **21**, 1059 (1927).
(30) SACK, J.: Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II **65**, 113 (1925). — (31) SALOMON, H., u. P. KARRER: Helv. chim. Acta **15**, 18 (1932).
(32) WREDE, F., u. O. HETTCHE: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2678 (1929). — (33) WREDE, F., u. E. STRACK: Hoppe-Seylers Ztschr. **140**, 1 (1924); **142**, 103 (1925); **177**, 177 (1928); **181**, 58 (1929).
(34) ZELLNER, J.: Mon. **36**, 615 (1915); Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien IIb **126**, 183 1917). — (35) Ebenda IIb **127**, 411 (1918).

34. Weniger erforschte Pflanzenfarbstoffe.

Von **F. MAYER**, Frankfurt a. M.

A. Einleitung.

In diesem Abschnitte sind die Farbstoffe behandelt, für welche eine bestimmte Konstitution mit Sicherheit noch nicht hat aufgestellt werden können. Betreffs ihrer Darstellung sei die Vorsichtsmaßregel angeraten, vor der Inangriffnahme von Arbeiten die Ausgangsmaterialien als Hölzer, Wurzeln, Rinden usw. einer erneuten Bestimmung zuzuführen, um sich vor Enttäuschungen zu bewahren. Die üblichen Methoden der Extraktion und folgende Abtrennung von Begleitstoffen haben auch bei diesen Farbstoffen Anwendung gefunden. Einzelne Darstellungsweisen sind deshalb nicht angegeben, kurze Hinweise auf die Darstellung enthält das im Literaturverzeichnis angeführte Lehrbuch der organischen Chemie von V. MEYER und P. JACOBSON in Bd. 2 Teil 5 Abt. 1 S. 140ff. Dort ist die gesamte Literatur jedes der im folgenden beschriebenen Farbstoffe angeführt; soweit sie nach Erscheinen des Lehrbuches veröffentlicht wurde, ist sie in dem vorliegenden Werke lückenlos[1] nachgetragen, so daß der Leser ohne Mühe die gesamte Literatur aufsuchen kann, deren er für die Bearbeitung dieser meist schwierig zugänglichen Stoffe unbedingt bedarf.

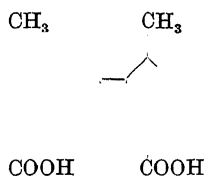
Es sind jedoch nur solche Farbstoffe Gegenstand der Betrachtung, soweit sie im Zustande chemischer Individualität beschrieben worden sind. Daher wird man vergeblich nach solchen suchen, welche lediglich z. B. durch Farbreaktionen vermutet worden sind oder deren Individualität mehr als zweifelhaft ist.

[1] Bis 1. November 1932.

B. Isocyclische Verbindungen.

Rottlerin (29). Dieser Farbstoff ist in der Droge Kamala enthalten, deren Stammpflanze Mallotus phillipinensis auch Rottlera tinctoria heißt. Der Strauch gehört zu der Familie der Euphorbiaceen, Abteilung Crotaceae und ist in Ceylon, Indien, China und Australien heimisch. Kamala besteht aus den Drüsen der Fruchtepidermis und wurde schon lange zum Orangefärben von Seide und als Wurmmittel benutzt. Rottlerin hat die Zusammensetzung $C_{33}H_{30}O_9$ krystallisiert in feinen lachsfarbenen Nadeln oder Platten und hat den Schmelzpunkt 206—207°. Es sind aber auch Angaben bis herunter zu 191° in der Literatur. Als Nebenprodukt soll in der Kamala Homorottlerin von der Zusammensetzung $C_{33}H_{39}O_6$ und dem Schmelzpunkt 192—193° enthalten sein. Rottlerin scheint eine einbasische Säure zu sein, bildet ein Hepta- und Hexaacetylderivat sowie ein Hexabenzoylprodukt. Mit heißer Natriumcarbonatlösung entsteht Rottleron von der Zusammensetzung $C_{29}H_{26}O_6$, feine glänzende Nadeln. Salpetersäure liefert o- und p-Nitrozimtsäure, p-Nitrobenzaldehyd neben Benzaldehyd. Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd gibt Zimtsäure und Benzoesäure, mit Kaliumpermanganat Benzoesäure, die Behandlung mit Barythydrat Methylphloroglucin und eine Verbindung $(C_{11}H_{10}O_3)_3$, die ψ-Rottlerin genannt wurde. Natronlauge und Zinkstaub liefert Methylphoroglucin, Dimethylphloroglucin, Hydrozimtsäure, Essigsäure und eine zweibasische Säure $C_{17}H_{16}O_4$, für welche die Konstitution

CH_3 CH_3

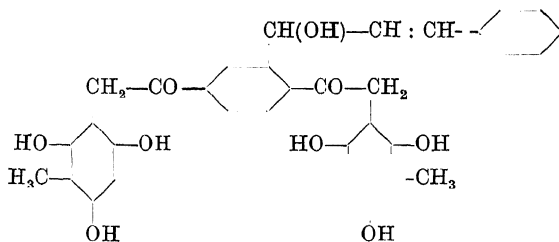
COOH COOH

in Frage kommt. Endlich bildet sich noch eine Verbindung vom Schmelzpunkt 170—172°, die an Campher erinnert. Auch Trimethylphloroglucin wurde nachgewiesen. Auf Grund weiterer Ergebnisse bei der Nitrierung und Bromierung von Acetyl- und Methoxyrottlerin mit nachfolgender Oxydation, wobei eine 2-4-disubstituierte Benzoesäure, eine 3-6-disubstituierte Phthalsäure und eine 2-5-disubstituierte Terephthalsäure erhalten wurde, aber kein Phloroglucinderivat, wurde folgende Formel in Vorschlag gebracht:

CH(OH)—CH : CH—

CH_2—CO— —CO—CH_2

HO— —OH HO— —OH

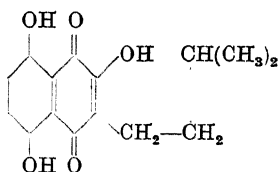
H_3C— —CH_3

OH OH

Tecomin (14). Das Holz der Bignonia tecoma (Ipé-tabacco-Holz), welche in Brasilien einheimisch ist, enthält einen Farbstoff Tecomin, der auch in ähnlichen Arten, z. B. von Tecoma ipé und Tecoma ochracea vorkommt. Die Eingeborenen verwenden eine kalkhaltige Abkochung der Sägespäne zum Färben von Baumwolle.

Tecomin enthält Lapachol, d. i. 3-Oxy-2-($\gamma \cdot \gamma$-dimethyl-allyl)-naphthochinon-1-4, welches durch Ausziehen mit Alkohol erhältlich ist, daneben aber

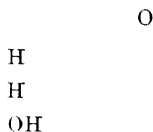
noch einen sodaunlöslichen Anteil vom Schmelzpunkt 242°, der aus hellgelben Nadeln besteht und dessen Konstitution unbekannt ist.

Shikon (15). In den Wurzeln von Lithospermium erythrorhizon, in Japan als Shikon bekannt, findet sich ein Farbstoff, Tokioviolett; er hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_6$ und schmilzt bei 85—86°. Bei etwas anderer Aufarbeitung erhält man einen Abkömmling, das Shikonin, welches sich von Shikon durch den Mindergehalt einer Acetylgruppe unterscheidet und die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_5$ besitzt. Es schmilzt bei 147° (aus Benzin, braunviolette Nadeln), bildet ein Dinatriumsalz, ein Triacetylderivat und ein Dibenzoylderivat. Bei der reduzierenden Acetylierung werden fünf Acetylgruppen aufgenommen. Durch trockene Destillation entsteht Shikizarin, welches sich als 1-Methyl-5-8-dioxyanthrachinon erwies. Zinkstaubdestillation liefert Naphthalin und α- sowie β-Methylanthracen. Oxydation ergab Ameisen-, Malein- und Fumarsäure, während Triacetylshikonin mit Ozon Aceton und 3-6-Dioxyphthalsäure liefert. Für Shikonin wird folgende Formel vorgeschlagen:

OH O
OH CH(CH_3)$_2$
CH_2—CH_2
OH O

Farbstoffe aus Drosera Whittakeri (16). In den Knollen dieser bei Adelaide (Australien) wachsenden Pflanze befinden sich zwei Farbstoffe, welche Seide rot anfärben. Sie unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Eisessig.

Der schwerer lösliche vom Schmelzpunkt 192—193° hat die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_5$, besteht aus glänzenden roten Blättchen und bildet ein Triacetylderivat sowie ein Mono- und ein Dinatriumsalz. Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung führt zu einem Reduktionsprodukt von der Formel $C_{11}H_{10}O_5$, das sich beim Stehen in Lösung, rascher in alkalischer — in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt. Oxydative Versuche lieferten nur Essigsäure und Oxalsäure. Es soll sich um ein Trioxymethylnaphthochinon handeln.

Der leichter lösliche Farbstoff vom Schmelzpunkt 174—175° (178°?) hat die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$, er bildet ein Diacetylderivat und wird ebenfalls für ein Derivat eines Methyl-naphthochinons gehalten.

Farbstoff aus Drosera binata (17). In den Wurzeln und Blattstielen dieser Pflanze findet sich ein Farbstoff, der durch Ätherextraktion in Form goldgelber rhombischer Nadeln vom Schmelzpunkt 106—108° erhalten wird. Er hat die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$, besitzt eine Hydroxylgruppe, ein Hydrazon ist darstellbar; die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd führt wahrscheinlich zu einer Oxyphthalsäure. Für die Verbindung kommt die Formel

O
H
H
OH
O

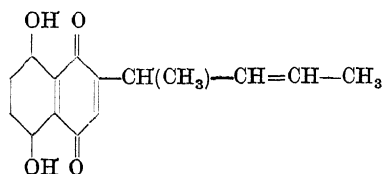
in Frage.

Alkannin (9, 18, 38, 39). Dieser auch Anchusin genannte Farbstoff ist in der Wurzel von Alcanna tinctoria (Anchusa tinctoria), Familie der Boragineen ent-

halten. Die Wurzel führt auch den Namen Pseudoalkanna, falsche Alkanna, Ochsenzungenwurzel, Schminkwurzel, Orcanella und gedeiht auf dem Peloponnes, auf Zypern, in Italien, Ungarn und Spanien.

Das mittels Extraktion aus der Wurzel hergestellte Alkannin hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_4$ (CARNELUTTI und NASINI, LIEBERMANN und RÖMER, DIETERLE, SALOMON und NOSSEK), nach RAUDNITZ, REDLICH und FIEDLER $C_{16}H_{14}O_4$. Es bildet violettrote Krystalle, liefert ein Bariumsalz und eine Diacetylverbindung. Der Ozonabbau ergibt eine Dioxynaphthochinondicarbonsäure, die Sublimation 1-Methylchinizarin und Naphthazarin. Die Zinkstaubdestillation liefert β-Methylanthracen. Die Hydrierung zeigt eine Doppelbindung an. Es werden folgende Formeln in Vorschlag gebracht, von denen die erstere mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat:

OH O
—CH(CH_3)—CH=CH—CH_3
OH O

OH O
=C(CH_3)—CH=CH—CH_3

Alkoholische Auszüge von Alkannin werden zum Färben von Fetten, Pomaden und Zahntinktur benutzt. Es ist als Indicator wie auch als Reagens für den Nachweis von Magnesium empfohlen worden.

Ventilagin (19). In der Wurzelrinde des Ventilago madraspatena, einer Rhamnaceenart, die in Westindien, weiter in Ceylon und Birma verbreitet ist, befindet sich dieser Farbstoff. Die Wurzelrinde kommt unter den Namen Pitti, Raktapita, Pappili-chakka, Suralpattai, Lokandi und Kanwait in den Handel.

Ventilagin ist ein rötlichbraunes sprödes harziges Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$, das bei 110° unter vorherigem Erweichen schmilzt. Die Destillation des Farbstoffes mit Zinkstaub liefert α-Methylanthracen. Ventilagin färbt gebeizte Baumwolle, Wolle und Seide, z. B. auf Tonerdebeize ein Purpurrot.

Santalin (8, 20). Dieser Farbstoff ist im Sandelholz von Pterocarpus santalinus und Pterocarpus indicus aus der Familie der Leguminosen, heimisch in Ostindien, Ceylon, Golkonda und Timor enthalten. Caliatur- oder Carraturholz soll mit dem Sandelholz identisch sein. Es kann geraspelt oder gemahlen zum Färben von Wolle und Baumwolle verwandt werden. Santalin zieht auf ungebeiztes wie gebeiztes Material rot auf. Auch in dem Barholz von Baphia nitida von der Sierra Leone scheint Santalin enthalten zu sein.

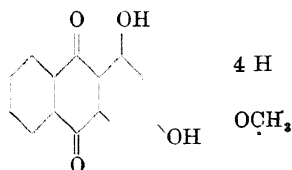
Bei der Darstellung läßt sich noch das etwas leichter lösliche Desoxysantalin gewinnen. Ferner wurde noch ein weiterer Farbstoff A. und ein vierter B. abgetrennt (DIETERLE und STEGEMANN). Die mit so gereinigtem Material ausgeführten Analysen lassen nur noch die Wahl zwischen der Formel $C_{15}H_{14}O_5$ (CAIN und SIMONSEN) und der Formel $C_{24}H_{22}O_8$ (O'NEILL und PERKIN), von denen sich DIETERLE und STEGEMANN für erstere auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen entscheiden. Santalin verkohlt über 300°, hat eine Methoxylgruppe, nimmt zwei Acetylgruppen und zwei Benzoylreste auf und zwei weitere Acetylgruppen bei der reduzierenden Acetylierung. Die Zinkstaubdestillation deutet auf Anthracen als Grundstoff. Eine Chinonstruktur ist wahrscheinlich. Die Oxydationsversuche ergaben Veratrumsäure, Resorcin und Anissäure, mit Salpetersäure Styphninsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd eine Verbindung

$C_{15}H_{10}O_7$, der oxydative Abbau eines Nitrosantalindimethyläther ergab 4-Nitro-2-3-dimethoxybenzoesäure. Es wird als Konstitutionsformel:

O OH

4 H

OH OCH₃

O

vorgeschlagen.

Im Barholz soll neben dem dort erhältlichen Desoxysantalin $C_{24}H_{22}O_7$ oder $C_{24}H_{24}O_7$ (neuerdings $C_{20}H_{16}O_6$) noch eine Verbindung Baphiin $C_{24}H_{20}O_8$ und dem Schmelzpunkt von etwa 200° enthalten sein.

Nach WEIDEL befinden sich im Sandelholz noch zwei weitere färbende Substanzen, welche O'NEILL und A. G. PERKIN im Barholz wieder aufgefunden haben.

Isosantalin (21). Dieser Farbstoff, welcher sich im Camholz, einer Varietät von Baphia nitida befindet, bildet ein schokoladebraunes Pulver, das bei 290—300° unter vorherigem Verfärben sich zersetzt. Es besitzt die Formel $C_{24}H_{24}O_8$ und gibt blaustichigere Ausfärbungen. Dem Desoxysantalin entspricht ein Desoxyisosantalin der Formel $C_{24}H_{22}O_7$ oder $C_{24}H_{24}O_7$.

Durasantalin (22). Ein in Ägypten verwandter Farbstoff red dura oder Sikhytan ist in der Pflanze Andropogon sorghum var. vulgaris enthalten. Als Formel wird $C_{16}H_{12}O_5$ vorgeschlagen. Die Kalischmelze liefert Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure.

Narrin (22). Dieser Farbstoff ist in dem Narraholz von Pterocarpus spp. von den Philippinen enthalten. Den färberischen Eigenschaften nach steht er dem Santalin nahe. Er bildet ein dunkelrotes Pulver vom Zersetzungspunkt 180°, gibt ein Kupfersalz und bei der Kalischmelze Phloroglucin und Resorcin.

C. Heterocyclische Verbindungen.

Vitexin und Homovitexin (23). Im Holze des Vitex litoralis, des Puriribaumes von Neu-Seeland sind diese beiden Farbstoffe als Glykoside enthalten. Homovitexin ist in Alkohol löslicher wie Vitexin.

PERKIN hatte zuerst für Vitexin die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_7$ angenommen, später aber es als ein sehr beständiges Glucosid des Apigenins der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$ aufgefaßt, neuere Arbeiten von BARGER machen aber die ursprüngliche Formel wieder wahrscheinlicher. Letzterer fand im Zellsaft der Epidermiszellen der Blätter von Saponaria officinalis, des Seifenkrautes, ein Saponarin genanntes Glucosid der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{12}$, bei dessen Verseifung Glucose, eine amorphe Substanz (Saponaretin) und Vitexin entstand.

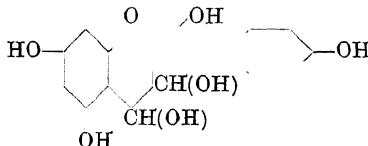
(Saponarin ist im Zellinhalte lokalisiert, vornehmlich in der Epidermis. Es kommt vor in Caryophylleen (Saponaria officinalis L., Gypsophila-Arten, Tunica saxifraga SCOP.), Cruciferen (Alliaria officinalis), Papilionaceen (Orobus vernus L.), Malvaceen (Hibiscus syriacus), Sterculiaceen (Cola acuminata, obere Epidermis), Cucurbitaceen (Bryonia dioica), Compositen (Centaurea paniculata), Liliaceen (Gagea lutea, Ornithogalum-Arten), Gramineen (Hordeum-Arten, Bromus erectus), sowie in einem Lebermoos, Madotheka platyphylla, und im Laubmoos Mnium cuspidatum.

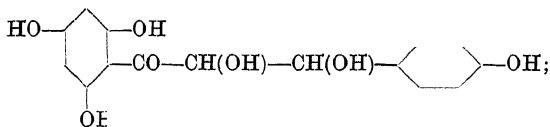
Auch Schalen der frischen (nicht alten) Samen von Aesculus hippocastanum geben ein Sublimat von Saponarin.

Es ist noch unsicher, ob in allen Fällen die gleiche Verbindung vorliegt, oder ob wir es mit einer Gruppe ähnlicher Stoffe zu tun haben[1].)

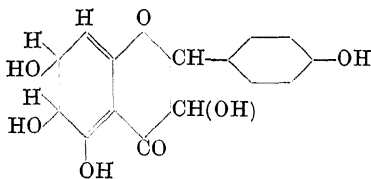
Das auf beiden Wegen erhaltene Vitexin vom Schmelzpunkt 260° (BARGER) bzw. 264—265° (PERKIN) bildet gelbe Prismen oder Nadeln, nimmt fünf Acetylgruppen auf und liefert in der Kalischmelze Phloroglucin, p-Oxybenzoesäure und Essigsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht p-Oxyacetophenon, mit verdünnter Salpetersäure 2-6-Dinitro-4-oxybenzoesäure, Pikrinsäure und eine Verbindung $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$, welche wahrscheinlich mit Tetranitroapigenin identisch ist.

BARGER schlägt für Vitexin, das sich in der Summenformel um 2 Mol. H_2O von Apigenin unterscheidet, folgende Formel vor:

O OH
HO— —OH
CH(OH)
CH(OH)
OH

Auch könnte die Formel eines Chalkonderivates in Betracht kommen:

HO— —OH
—CO—CH(OH)—CH(OH)— —OH;
OH

dem steht entgegen, daß diese Formel sechs Hydroxylgruppen aufweisen, während Vitexin nur fünf Acetylgruppen aufnimmt.

A. G. PERKIN hat eine Formel vorgeschlagen, welche einen reduzierten Phloroglucinrest enthält:

H O
H
HO CH— —OH
H
HO CH(OH)
CO
OH

Homovitexin besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ und bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 245—246°. Es liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure und ist vielleicht mit Saponaretin identisch.

Vitexin wie Homovitexin färben auf gebeizter Wolle, wie Baumwolle, ein reines aber schwaches Gelb ähnlich dem Apigenin.

Saponarin findet sich auch sonst vielfach in Pflanzen (s. oben). Man erhält es aus dem Seifenkraut durch Ausziehen mit Wasser und weitere Reinigung (1). Es bildet ein farbloses Pulver vom Zersetzungspunkt 231/32° und löst sich in verdünntem Alkali mit gelber Farbe. Saponarin gibt mit einer Lösung von Jod in Jodkalium eine blaue bis violette Färbung (angeblich soll diese Reaktion typisch sein), mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blau fluorescierende Lösung. Das Ennea-acetylderivat schmilzt bei 183/85°. Die Hydrolyse führt zu Glucose, Saponaretin ($C_{15}H_{14}O_7$?) und einer kleinen Menge Vitexin. Saponaretin bildet einen gelben Syrup, die Kalischmelze liefert p-Oxybenzoesäure und Phloroglucin, was für eine Zugehörigkeit zur Flavonreihe sprechen würde.

Scoparin (24). Der Farbstoff ist im Besenginster Spartium Scoparium neben Spartein enthalten und bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 202—219°. Er

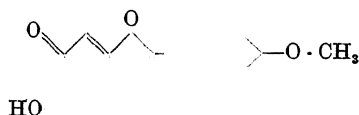
[1] Vgl. A. FERNBACH: S. nouv. forme d'amidon soluble, Compt. rend. 1912, CLV. S. 617.

hat nach GOLDSCHMIEDT die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$, nach HERZIG stimmen die Analysen von Derivaten besser auf die Grundformel $C_{22}H_{22}O_{11}$. Scoparin gibt ein Hexaacetyl- sowie auch ein Hexabenzoylderivat, es enthält eine Methoxylgruppe, das entmethylierte Produkt heißt Scoparein (Norscoparin). Mit Hilfe von Diazomethan nimmt Scoparin vier, mit Hilfe von Jodmethyl und Silberoxyd acht Methylgruppen auf. Beim Kochen mit Alkali liefert es Vanillinsäure, Protocatechusäure, Phloroglucin und wahrscheinlich 3-Methoxy-4-oxy-1-acetyl-benzol.

Chikarot (25). Der Farbstoff entstammt den Blättern der Bignonia chika, eines in Brasilien heimischen Baumes und wird von den Indianern zur Hautbemalung verwandt. Er wird auch Crajura oder Carajura genannt; beim Gären der Blätter mit Wasser entsteht ein roter Kuchen, der unter dem Namen Carneru oder Vermillon americanum im Handel war.

Chikarot enthält zwei Farbstoffe, das in Benzol lösliche Carajurin, während Carajuron in Benzol unlöslich ist. Carajurin bildet rubinrote Nadeln vom Schmelzpunkt 205—207°, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_5$, gibt Oxoniumsalze und geht bei der Entmethylierung in Carajuretinjodid über, ein Tetraflavyliumsalz, das synthetisiert werden konnte. Danach ist Carajuretin mit Scutallereinidin identisch und Carajurin hat wahrscheinlich die Konstitutionsformel:

O O —O · CH_3

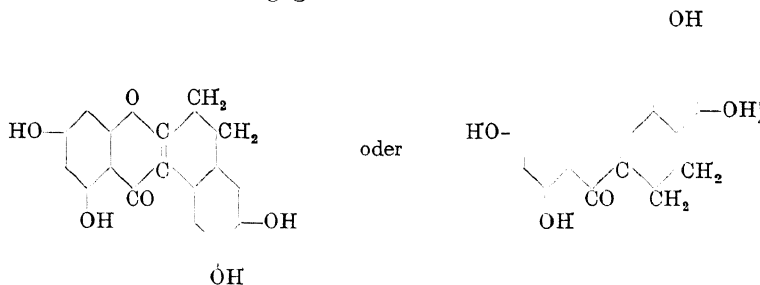
HO

Carajuron bildet ein scharlachrotes Pulver vom Schmelzpunkt 183—186° und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_9O_5 \cdot OCH_3$.

Carajurin färbt chromgebeizte Wolle und Baumwolle tief kastanienbraun, ebenso Carajuron.

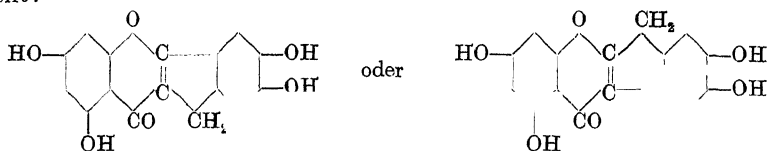
Fukugetin (26). Der Farbstoff ist in der Rinde der Garcinia spicata oder Xanthocymus ovalifolia enthalten und wird als Farbstoff — Fukugi — in Japan für gelbe Töne gebraucht. Er hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_6$, besteht aus kanariengelben Krystallen vom Schmelzpunkt 288—290° und nimmt bis zu vier Acetylgruppen auf. Eine Bromverbindung $C_{17}H_{10}O_6Br_2$ ist bekannt, die Alkalischmelze des Fukugetins liefert Phloroglucin und Protocatechusäure. Zwar wurde die Zugehörigkeit des Farbstoffes zur Flavongruppe vermutet, es ist jedoch mit 3-Äthyl-luteolin, das in Frage kam, nicht identisch, und es wurden neuerdings folgende Formeln in Vorschlag gebracht:

O CH_2 HO— C CH_2 C CO OH —OH OH

oder

OH HO- —OH C CH_2 CO CH_2 OH

Garcinin (27). Neben dem Fukugetin wurde aus der Fukugirinde noch dieser Farbstoff isoliert. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{12}O_6$ oder $C_{16}H_{10}O_6$. Garcinin besteht aus feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 254° und bildet ein Tetraacetylderivat. Die Alkalischmelze liefert Phloroglucin und Protocatechusäure, aus dem Methyläther wurde bei der Oxydation eine Säure vom Schmelzpunkt 180° und

noch unbekannter Konstitution erhalten. Es wurden zwei Formeln in Vorschlag gebracht:

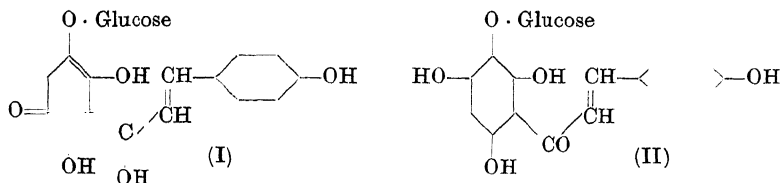
O, HO—, C, C, —OH, —OH, CO, CH_2, OH   oder   O, CH_2, HO—, C, C—, —OH, —OH, CO, OH

Garcinin färbt Seide kräftiger an als Fukugetin, und zwar auf Chrombeize dunkelorangegelb.

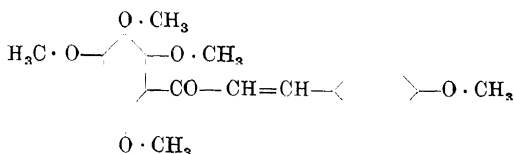
Carthamin und Safflorgelb (13, 31). Diese beiden Farbstoffe finden sich im Safflor, den getrockneten Blüten der Färberdistel, carthamus tinctorius aus der Familie der Cynarocephaleen, heimisch in Südasien und fast überall angebaut. Sie unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Wasser. Carthaminpräparate färben Seife und Baumwolle unmittelbar kirschrot und kommen als Safflorcarmin, rouges en tasses, assiettes, feuilles, wie auch mit Talk gemengt als fard de la chine (Schminke) in den Handel.

Über die Konstitution des Safflorgelb ist wenig bekannt. Als Formel wird $C_{16}H_{20}O_{10}$ angegeben, es soll als Glucosid vorliegen. Carthamin soll nach früheren Untersuchungen die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_7$ oder $C_{25}H_{24}O_{12}$ haben, schmilzt bei 228—230°, enthält keine Methoxylgruppe, bildet ein Monokaliumsalz und ein Hepta- oder Hexabenzoylderivat; es liefert mit Salpetersäure Pikrinsäure, in der Kalischmelze p-Oxybenzoesäure. Beim Kochen mit Alkali wird p-Cumarsäure und p-Oxybenzaldehyd erhalten. Neuerdings wird von KURODA für Carthamin eine Formel $C_{21}H_{22}O_{11}$ angegeben, und eine isomere Verbindung, das Isocarthamin vom Schmelzpunkt 228° beschrieben; beide Farbstoffe sollen als Glucoside vorliegen.

Carthamin soll die Formel (I), Isocarthamin die Formel (II) zukommen.

O · Glucose, O=, —OH, CH—, —OH, CH, C, OH, OH (I)

O · Glucose, HO—, —OH, CH—, —OH, CH, CO, OH (II)

Ein als β-Carthamidinmethyläther bezeichneter Abkömmling wurde als 2-3-4-6-4′-Pentamethoxychalkon (III) erkannt und synthetisiert.

O · CH_3, H_3C · O—, —O · CH_3, —CO—CH=CH—, —O · CH_3, O · CH_3

Orobol (3, 5, 6). In Orobus tuberosus, einer Papilionaceae, befindet sich ein β-Glucosid, Orobosid $C_{21}H_{20}O_{11}$, hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 220 bis 221°, das in Glucose und Orobol $C_{15}H_{10}O_6$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270,5°, zerfällt. Orobol enthält keine Methoxylgruppe und ist wahrscheinlich ein Tetraflavonderivat, in welchem zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung zueinanderstehen. Die Pflanze enthält noch Oroberol $C_{18}H_{14}O_8$.

Centaureidin (4). In den Wurzeln von Centaurea jacea befindet sich ein Glucosid Centaurein $C_{24}H_{26}O_{13}$, gelbes Pulver, Schmelzpunkt anscheinend bei

175°, welches in Centaureidin $C_{18}H_{16}O_8$ und Glucose zerfällt. Centaureidin, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 263°, hat 3 Methoxylgruppen und scheint ein Flavonderivat zu sein.

Locao (Chinesischgrün) (28). Der Farbstoff ist als Glucosid in Rhamnusarten enthalten, von denen in China vornehmlich zwei: Rhamnus chlorophorus und Rhamnus utilis (Hong pi lo chou und pe pi lo chou) vorkommen. CLOEZ und GUIGNET nannten ihn Locain und gaben ihm die Formel $C_{28}H_{34}O_7$, KAYSER stellte den Säurecharakter fest, nannte den Farbstoff Locansäure und schlug als Zusammensetzung $C_{42}H_{48}O_{27}$ vor, während RÜDIGER $C_{42}H_{46}O_{25}$ bevorzugt. Der Farbstoff ist ein blauschwarzes Pulver. Mit verdünnter Schwefelsäure tritt Hydrolyse ein, wobei Locansäure (Locaetin von CLOEZ-GUIGNET) von der Formel $C_{36}H_{36}O_{21}$ und ein Zucker entsteht, der von RÜDIGER als Rhamnose erkannt wurde. Locansäure ist ein violettschwarzes Pulver und enthält eine Methoxylgruppe. Bei der Behandlung von Locansäure mit Kalilauge entsteht Delocansäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_9O_5$ (KAYSER) bzw. $C_{12}H_8O_5$ (RÜDIGER) und Phloroglucin. Delocansäure ist ein schwarzes Pulver, enthält eine Methoxylgruppe, aber keine freie Hydroxylgruppe. Mit verdünnter Salpetersäure liefert Locansäure Nitrophloroglucin, Delocansäure eine Verbindung $C_8H_7O_5N$, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 129°, in der vielleicht 6-Nitro-3-methoxybenzol-l-carbonsäure vorliegt.

Neuerdings ist in der Stammrinde des Kreuzdornes ein Glucosid Rhamnikosid aufgefunden worden $C_{26}H_{30}O_{15}$, farblose Nädelchen, das in Glucose, Xylose und Rhamnicogenol zerfällt und als die Muttersubstanz von Locao angesprochen wird.

RÜDIGER hält Locansäure für ein Derivat des Flavons. Die Chinesen färben mit Locao ein blaustichiges Grün auf Baumwolle und Seide von großer Lichtechtheit.

D. Weitere Verbindungen unbekannter Zusammensetzung.

Mangostin (15, 36, 43). In allen Teilen von Garcinia mangostana aus der Familie der Guttiferaceen ist ein Milchsaft enthalten, welcher in frischem Zustande einen Farbstoff mit sich führt, das α-Mangostin, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. Der getrocknete Saft enthält einen zweiten Farbstoff, das β-Mangostin, etwas hellere Nadeln vom Schmelzpunkt 175,5°. Da beide beim Methylieren das gleiche Methylmangostin geben, sich also nur durch die verschiedene Stellung einer Methoxylgruppe und einer Hydroxylgruppe voneinander unterscheiden, so ist die Vermutung gerechtfertigt, daß beim Trocknen des Milchsaftes eine Umlagerung stattfinden kann. α-Mangostin ist in einer Menge von etwa 50% im frischen wie getrockneten Milchsaft enthalten, β-Mangostin im getrockneten von etwa 2%. Die Zusammensetzung wird neuerdings mit $C_{21}H_{24}O_5$ (DRAGENDORFF) bzw. $C_{23}H_{24}O_6$ (MURAKAMI) bzw. $C_{20}H_{22}O_5$ (YAMASHIRO) angegeben. Die Hydrierung zeigt drei Doppelbindungen an, die fünf Sauerstoffatome verteilen sich auf eine aliphatische und eine phenolische Hydroxylgruppe, eine Methoxylgruppe, eine leicht enolisierbare Carbonylgruppe und vielleicht eine weitere Carbonylgruppe. Die Alkalischmelze liefert Isoamylalkohol und Isovaleriansäure bzw. ein Xanthonderivat, die Oxydation des Hydromethylmangostins Capronsäure, bzw. Isocapronsäure mit Permanganat α-Oxyisobuttersäure.

Excoecarin und Jacarandin (30). Beide Farbstoffe sind in dem grünen Ebenholze von Excoecaria glandulosa aus der Familie der Euphorbiaceae und Jacoranda ovalifolia aus der Familie der Bignoniaceae, heimisch in Jamaica und Westindien, enthalten. Das Holz ist von orangegelber Farbe, färbt auf frischem Schnitt die Hände gelb und wurde früher in der Woll-, Seiden- und Lederfärberei verwandt.

Excoecarin, von welchem Jacarandin als Bleisalz abgetrennt wird, hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_5$, besteht aus citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 219—221°, besitzt keine Methoxylgruppe, gibt aber ein Tribenzoylderivat und einen Dimethyläther. Die Kalischmelze des Farbstoffes ergab 1-Methyl-2-5-dioxybenzol und 2-5-Dioxybenzol-1-carbonsäure. Brom oxydiert zu Excoecaron $C_{13}H_{10}O_5$, das zu Excoecarin im Verhältnis eines Chinons zum Hydrochinon steht. Jacarandin besteht aus glitzernden Plättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 243—245° und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_5$; es besitzt ebenfalls keine Methoxylgruppe, gibt aber ein Diacetyl und Dibenzoylderivat.

Gossipol (7, 27). Dieser Farbstoff[1] ist in dem Baumwollsamen enthalten und wird gewöhnlich als eine Verbindung mit Essigsäure (Gossipolacetat) vom Schmelzpunkt 188° in Form gelber Prismen erhalten. Als Formel wird für das Gossipol selbst $C_{30}H_{28}O_9$, $C_{30}H_{30}O_9$ oder $C_{30}H_{30}O_8$ angenommen, das Acetat enthält 1 Mol. Essigsäure. Bei der Oxydation des Gossipols mit Kaliumpermanganat entsteht Ameisensäure, Essigsäure und Isobuttersäure, es enthält demnach eine Isobutylseitenkette.

Bei der Einwirkung von Natronlauge entsteht Ameisensäure und 1 Mol. Apogossipol $C_{28}H_{30}O_6$, das noch sechs Hydroxylgruppen aber keine Ketogruppen mehr enthält und lichtempfindlich ist. Die Oxydation von Hexaacetylgossipol mit Chromsäure liefert Tetraacetylgossipolon, dessen Muttersubstanz Gossipolon $C_{25}H_{22}O_8$ ist. Zwei acetylierte Hydroxylgruppen sind durch zwei Chinon-Gruppen ersetzt. Gossipol wird für ein Flavon- oder Chinonderivat gehalten, es ist giftig.

Trifolitin (37). In den Blüten des roten Klee Trifolium pratense befindet sich ein Glucosid Trifolin $C_{22}H_{22}O_{11}$ (gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 260°), das in Rhamnose und Trifolitin $C_{16}H_{10}O_6$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 275° spaltbar ist. Die Lösung in Schwefelsäure fluoresciert leuchtend grün. Es bildet ein Tetraacetylderivat vom Schmelzpunkt 182°.

Dossetin (32). Dieser Farbstoff entstammt dem immergrünen Baum Doss (Ilex Martensii Maxim), von den japanischen Inseln Ogasawara und Okinawa. Er wird in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 271—272° erhalten und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_9O_5$; chromgebeizte Wolle, Seide oder Baumwolle wird gelb angefärbt.

Flemingin (32). Im Waras (auch wars oder wurrus), den Samenhülsen der Flemingia congesta, eines Strauches von Indien und der Gegend von Harrar (Afrika) befindet sich der Farbstoff, welcher orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 171—172° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$ bildet. Die Kalischmelze ergab Salicylsäure, Essigsäure und eine Säure vom Schmelzpunkt 184° (o-Oxyzimtsäure?).

Das als Nebenprodukt erhaltene Homoflemingin vom Schmelzpunkt 165—166° und der gleichen Zusammensetzung wie Flemingin ist möglicherweise nur verunreinigtes Flemingin.

Flemingin wird als Farbstoff zum Färben von Seide, als Cosmeticum und als Heilmittel gegen Erkältungen verwandt.

Gardenin (32). Der Farbstoff findet sich im Decamali-Gummi, der harzigen Abscheidung der Gardenia lucida (Indien). Er bildet tiefgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 163—164° und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_6$. Mit Salpetersäure wird die Gardeninsäure $C_{14}H_{10}O_6$ karmesinrote Nadeln vom Schmelzpunkt 223° erhalten, welche wohl ein Chinon ist. Sie bildet ein Diacetylderivat und geht mit schwefliger Säure in ein Reduktionsprodukt vom Schmelzpunkt 190° über, welches die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$ hat.

---

[1] Während des Druckes erschienene Arbeit: KARRER, TOBLER: Helv. chim. Acta **15**, 1204 (1932).

Phönicein (33). Im Purpurholz, von Copiafera bracteata aus der Familie der Caesalpiniaceen ist Phönin $C_{14}H_{16}O_7$ enthalten, aus dem mit Salzsäure Phönicein, ein roter Farbstoff der Summenformel $C_{14}H_{14}O_6$ entsteht, der sich also von dem Ausgangsstoff durch den Mindergehalt eines Molekül Wasser unterscheiden soll.

Farbstoffe des Xanthoxylium flavum (34). Aus dem Holze dieses Baumes (auch Fagara flava genannt) ist ein gelber Farbstoff isoliert worden, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ besitzt, bei 133° schmilzt und ein Ätherlacton sein soll. Fagargelb ist auch dem gleichen Material (der Rinde) gewonnen worden und hat die Formel $C_{20}H_{20}O_9$.

Farbstoff der Ochna alboserrata (34). In dieser Rinde befindet sich ein Farbstoff der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_5$ oder $C_{14}H_{11}O_4$.

Farbstoff des kanarischen Drachenblutbaumes (34). In dem Harze der Dracaena Draco befindet sich ein amorpher roter Farbstoff vom Schmelzpunkt 145° und der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_4$, das Ozonid gibt bei der Spaltung mit Wasser eine Säure von der Formel $C_{12}H_{22}O_5$, die Oxydation mit Salpetersäure liefert die Dracensäure vom Schmelzpunkt 120° und der Formel $C_{12}H_{12}O_3$ und eine leichter lösliche Säure, die Dracosäure, vom Schmelzpunkt 178° und der Zusammensetzung $C_5H_6O_5 + 4\,H_2O$.

Xanthomicrol (34). Der Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_4(OH)_2$ und dem Schmelzpunkt 225° findet sich in Micromeria Chamissonis Greene, einer in Nordamerika an der Küste des Stillen Ozeans wachsenden unter dem Namen Yerba buena bekannten Pflanze.

Hypericumrot (35). In den Blüten von Hypericum perforatum L. (Johanniskraut) befindet sich neben einem gelben (Quercetin?) ein roter Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_5$, der ein dunkelrotes krystallinisches Pulver bildet.

Shibuol (35). Der Farbstoff wurde aus Kakishibu dargestellt und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_9$. Bei der Kalischmelze liefert er Phloroglucin, Gallussäure und eine Verbindung $C_{12}H_8O_5$. Shibuol gibt eine Tetraacetylverbindung.

Gummigutt (40, 42). Dieser Farbstoff ist im Milchsaft der Garcinia morella (Ostindien, Ceylon, Siam, Cochinchina) aus der Familie der Guttiferaceen enthalten. Man erhält ihn in dicken Stücken von rotgelber Farbe, in denen sich die α, β, γ-Garcinolsäuren $C_{23}H_{28}O_6$, $C_{25}H_{32}O_6$ und $C_{23}H_{28}O_5$ befinden sollen, von denen sich die γ-Säure mit Alkalien rot färbt. Gummigutt dient als Aquarellfarbe und zum Färben von Lacken.

Kino (41, 43). Dies ist der verdickte Saft von Pterocarpus marsupium, einer Papilionaceae der Malabarküste. Es bildet braunrote Stücke, liefert bei der Kalischmelze Brenzcatechin und Protocatechusäure, Kinomethyläther soll die Formel $C_{15}H_{11}O_4(OCH_3)_3$ haben. Hauptbestandteil ist Kinorot, ein rotes Harz. Kino findet in der Färberei und Druckerei Anwendung.

Gelbe Farbstoffe des Mutterkorns (1a). Bei der Extraktion der Alkaloide aus dem Mutterkorn hinterbleiben gelbbraune Rückstände. Aus zwei solcher Rückstände verschiedener Herkunft wurden folgende Farbstoffe isoliert:

1. *Ergoflavin*, $C_{15}H_{14}O_7$, bildet gelbe Nadeln aus Äther vom Smp. 344° und löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe; die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braungrüne Farbenreaktion. Es liefert ein Pentaacetat vom Smp. 244° (aus Essigester), 5 Hydroxylgruppen sind auch nach Zerewitinoff nachweisbar. Beim Kochen mit schwacher wässeriger Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern der Lösung erhält man die Ergoflavonsäure, $C_{15}H_{16}O_8$ vom Smp. oberhalb 333°, die Säure geht beim Aufkochen ihrer wässerigen Lösung wieder in Ergoflavin über, letztere ist daher das Lacton der Ergoflavonsäure. Damit ist die Funktion sämtlicher Sauerstoffatome aufgeklärt. Ergoflavin ähnelt dem Vitexin.

2. *Ergochrysin*, $C_{28}H_{28}O_{12}$, bildet gelbe Nadeln von Smp. 366⁰, die Formel ist durch Moleculargewichtsbestimmung gestützt. Es liefert in geringer Ausbeute ein Dekaacetat, die Alkalischmelze führt neben Oxalsäure und Essigsäure zu der 3-Methyl-5-oxy-benzol-1-carbonäure (1-3-5-Kresotinsäure) und ferner zu Resorcin sowie 2-4-2′-4′-Tetraoxydiphenyl. Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure gibt ein Nitroderivat der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}O_9N$ vom Smp. 260⁰ (farblose Nadeln aus Chloroform).

Literatur.

(*1*) BARGER, G.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1296 (1902). — (*1a*) BERGMANN, W.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 1486, 1489 (1932); dort auch die ältere Literatur mit den Arbeiten von DRAGENRORF u. PODWYSSOTZKI, JACOBI, KRAFT, FREEBORN. — (*1b*) BRIDEL u. CHARAUX: Compt. rend. **175**, 833 (1912). — (*2*) Ebenda **180**, 857, 1047 (1925). — (*3*) Ebenda **190**, 202, 387 (1930). — (*4*) Journ. Pharm. et Chim. (7) **27**, 409 (1923). — (*5*) Ebenda (8) **11**, 321, 369, 417 (1930). — (*6*) Soc. Chim. biol. **12**, 317 (1931).

(*7*) CLARK: Journ. Amer. Soc. **51**, 1475, 1479 (1929).

(*8*) DIETERLE u. LEONHARDT: Arch. f. Pharmacie **267**, 81 (1929). — ENGELHARD, Dissertation Frankfurt a. M. 1931. — (*9*) DIETERLE, SALOMON u. NOSSEK: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2086 (1931). — (*10*) DRAGENDORFF: Ann. d. Chem. **482**, 280 (1930). — (*11*) Ebenda **487**, 62 (1931).

(*12*) KOMATSU u. KINATO: Chem. Zentralbl. **1931 I**, 627. — (*13*) KURODA: Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 32, 82, 86 (1929).

(*14*) MEYER, V., u. P. JACOBSON: Lehrbuch der organischen Chemie **2**, Teil V, Abt. 1, S. 140. — (*15*) Ebenda S. 141. — (*16*) Ebenda S. 142. — (*17*) Ebenda S. 143. — (*18*) Ebenda S. 147. — (*19*) Ebenda S. 148. — (*20*) Ebenda S. 161. — (*21*) Ebenda S. 163. — (*22*) Ebenda S. 164. — (*23*) Ebenda S. 182. — (*24*) Ebenda S. 184. — (*25*) Ebenda S. 187. — (*26*) Ebenda S. 188. — (*27*) Ebenda S. 189. — (*28*) Ebenda S. 190. — (*29*) Ebenda S. 205. — (*30*) Ebenda S. 208. — (*31*) Ebenda S. 209. — (*32*) Ebenda S. 211. — (*33*) Ebenda S. 212. — (*34*) Ebenda S. 214. — (*35*) Ebenda S. 216. — (*36*) MURAKAMI; Proc. Imp. Acad. Tokyo **7**, 254, 311 (1931).

(*37*) POWER, SALWAY: Journ. Chem. Soc. **97**, 231 (1910).

(*38*) RAUDNITZ: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 159 (1932). — (*39*) RAUDNITZ, REDLICH u. FIEDLER: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1837 (1931).

(*40*) SCHULTZ: Farbstofftabellen, 7. Aufl., S. 647, Nr 1393. — (*41*) SIMONSEN: Journ. Chem. Soc. **99**, 1530 (1911).

(*42*) ULLMANN: Encyclopädie der technischen Chemie **2**, 98. — (*43*) Ebenda **5**, 138.

(*44*) YAMASHIRO, Bull. chem. Soc. Japan **7**, 1 (1932).

Anhang[1].

Analyse des Lignins (Nachtrag).

Von **Ludwig Kalb**, München.

g) Darstellung von Ligninpräparaten.

Auswahl und Vorbehandlung des Ausgangsmaterials. Zur Darstellung normaler Ligninpräparate ist sorgfältig ausgesuchtes, gesundes und nicht zu altes Material, bei Hölzern möglichst helles Splintholz, zu verwenden; Äste, Harzeinschlüsse usw. sind auszuschließen. Handelt es sich um die Gewinnung des Lignins oder Rohlignins aus uneinheitlichen Geweben, so empfiehlt es sich, die verschiedenen Gewebearten (Gefäßbündel, Bast) soweit möglich mechanisch zu isolieren und für sich zu verarbeiten (vgl. Kap. c). Über die Zerkleinerung und Extraktion gilt das in Kap. f, S. 187 Gesagte, jedoch mit dem Unterschied, daß es für die präparative Darstellung von Lignin (bei der es weniger auf volle Erfassung, als auf Schonung und Reinheit des Endproduktes ankommt) empfehlenswert sein kann, das Ausgangsmaterial durch Entgummierung mit Natronlauge, z. B. nach Friedrich u. Diwald (9), und evtl. anschließende Hydrolyse mit verdünnten Säuren nach Freudenberg, Zocher u. Dürr (6) mehr oder weniger vollständig von den Hemicellulosen zu befreien. Dadurch wird der eigentliche Aufschluß entlastet, und die vorherige Beseitigung dieser zu Humifizierung besonders neigenden Kohlenhydrate ergibt auch wohl im allgemeinen etwas reinere und hellere Präparate.

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln mehrfach betont, ist es bisher in keiner Weise gelungen, Lignin in unverändertem, nativem Zustande aus der Faser abzuscheiden oder in Lösung zu bringen. Die nachstehend beschriebenen Aufschlußverfahren führen daher ausschließlich zu „Ligninpräparaten“ oder „Isolierungsformen des Lignins“, die dem Naturprodukt nur mehr oder weniger nahe stehen. Man unterscheidet zweckmäßig zwischen löslichen und unlöslichen Ligninpräparaten. Die unlöslichen erhält man durch Entfernung der Polysaccharide mit Hilfe celluloselösender Mittel, besonders Mineralsäuren, als feste Rückstände von Zellwandstruktur (Säurelignine, Kupferoxyd-Ammoniak-Lignin). Die löslichen entstehen durch Einwirkung solcher Reagentien auf die Faser, die speziell mit dem Lignin in Reaktion treten und dieses durch Freilegung oder Einführung löslich machender Atomgruppen in lösliche, d. h. peptisierte Formen bzw. Derivate überführen. Als solche Gruppen kommen in Frage: für die Alkalilignine (Ligninsäuren) phenolisches Hydroxyl, für die Ligninsulfosäuren die Sulfogruppen, für die Alkohol- und Phenollignine Alkoxyl- bzw. Oxyphenylreste und endlich für die Nitrolignine Nitro-, evtl. auch Carboxylgruppen.

Bei weitem die wichtigsten Ligninpräparate sind die *unlöslichen* Formen. Sie sind bei schonender Gewinnung das gegebene, mit guter Reproduzierbarkeit herstellbare Material zur Feststellung der analytischen Daten einer Ligninart, ebenso auch das günstigste, im Laboratorium auch in großem Maßstabe leicht

[1] Fortsetzung zu Abschnitt H, S. 156.

zugängliche Ausgangsprodukt für Abbauzwecke. Dabei ist eine viel bemängelte Eigenschaft der unlöslichen Ligninformen in Kauf zu nehmen, nämlich jene dem Wesen nach unbekannte Veränderung des nativen Lignins unter dem Einfluß von Säure, die man als Polymerisation, Selbstkondensation, Anhydrisierung, Humifizierung usw. bezeichnet, und die sich in der zunehmenden Bräunung und in der Erschwerung gewisser Umsetzungen, z. B. zu löslichen Ligninsulfosäuren, kundgibt. Vielleicht bezieht sich aber diese Veränderung weitgehend nur auf den physikalischen Zustand und wird, wenigstens in ihren Anfängen, durch eine verhältnismäßig nur unbedeutende chemische Zersetzung hervorgerufen; sie sollte nicht überschätzt werden. Denn bemerkenswerterweise zeigen auch sehr lange mit kalter Salzsäure (für sich) behandelte Präparate in wichtigen Eigenschaften wie im Methylierungsgrad und in der maximalen Methylierbarkeit durchaus keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den schonend dargestellten (S. 171). Zweifellos ist die Bildung der löslichen Ligninpräparate weniger, vielleicht teilweise überhaupt nicht, von diesen Vorgängen begleitet; dafür kommen aber hier umgekehrt bisweilen tiefergehende Zersetzungen aufspaltender Art in Frage, besonders soweit hohe Aufschlußtemperaturen zur Anwendung gelangen, wie bei gewissen Methoden des alkalischen Aufschlusses. Einen großen Nachteil bilden die durch den Aufschluß eingeführten Atomgruppen, welche die Übersichtlichkeit der Ergebnisse stören.

Im allgemeinen kann aber gesagt werden, daß der Ligninkomplex des Fichtenholzes in guten Präparaten jeder Art, ja bei unlöslichen Ligninen sogar in den nicht schonend gewonnenen Formen, immer durch ungefähr übereinstimmende Zusammensetzung und Funktionen gekennzeichnet ist. Vielseitig untersucht ist bisher allein der Nadelholztypus. Angesichts des hier besonders stark hervortretenden Hadromalgehaltes und der festen Bindung dieses Komplexes ist gerade diese Ligninart offenbar schwieriger zu isolieren und komplizierter gebaut als das der Laubhölzer, dessen Studium vielleicht sehr zu Unrecht vernachlässigt wurde.

1. Unlösliche Lignine.

Grundlegend für die präparative Gewinnung brauchbarer unlöslicher Lignine war das Verfahren von WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER (52); es beruht auf der Verwendung der celluloselösenden und in der Folge verzuckernden Wirkung der hochkonzentrierten (42proz.) Salzsäure. Bei etwa 24stündiger Aufschlußdauer, wie sie für den quantitativen Aufschluß zweckmäßig ist, ist die Verzuckerung sehr weit fortgeschritten und man erhält ein gut filtrierbares, allerdings durch Humifizierung ziemlich dunkel gefärbtes Lignin. Das Bestreben, durch Ausnützung nicht der verzuckernden, sondern lediglich der cellulose*lösenden* Wirkung der hochkonzentrierten Salzsäure die Aufschlußdauer auf Bruchteile einer Stunde zu verkürzen, um so wesentlich hellere und geschontere Präparate zu erhalten, stieß jedoch auf beträchtliche Filtrationsschwierigkeiten (UNGAR [47], HÄGGLUND [14]). Einen Ausweg fanden WILLSTÄTTER und KALB (51), indem sie einer kurzen Einwirkung der hochkonzentrierten Säure (Lösungsprozeß) eine längere partielle Hydrolyse mit verdünnterer Säure (Nachhydrolyse) folgen ließen. Weiter war man mit Erfolg bemüht, die unangenehm zu handhabende hochkonzentrierte Salzsäure durch Gemische von Salzsäure mit Phosphorsäure (URBAN [48]) und neuerdings mit Schwefelsäure (KALB, KUCHER und TOURSEL [25]) zu ersetzen.

Bisweilen hat zu Untersuchungen über Lignin auch sog. technisches Lignin gedient, welches bei der Holzverzuckerung in technischem Maßstabe (BERGIUS-Verfahren) als Nebenprodukt anfiel. Dieses sehr lange, bis zur vollen Verzuckerung

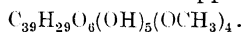
der Kohlehydrate, mit hochkonzentrierter Salzsäure in Berührung gewesene Lignin ist unrein und infolge sehr starker Humifizierung schwarzbraun, so daß es für pflanzenchemische Untersuchungen nicht in Frage kommt.

Außer mit konzentrierten Säuren läßt sich die verholzte Faser nach König und Rump (33) auch mit *verdünnter* Salzsäure durch Erhitzen auf etwa 165° unter Druck aufschließen (unter voller Hydrolyse der Kohlehydrate). Die Präparate sind aber sehr stark humifiziert und für Versuchszwecke nicht brauchbar. Seit kurzem wird in analoger, aber schonenderer Weise mit sehr verdünnter (strömender) Schwefelsäure Holz zum Zwecke der Verzuckerung technisch aufgeschlossen (Scholler-Verfahren). Das dabei anfallende Lignin ist verhältnismäßig wenig humifiziert. Einer Verwendung für Versuchszwecke stehen aber auch hier Bedenken wegen des Gehaltes an Verunreinigungen (u. a. hier auch an Polysacchariden) entgegen.

Eine Sonderstellung nehmen die Methoden ein, nach welchen die Holzfaser entweder durch sehr milde Vorbehandlung mit hochkonzentrierter (Kalb, Lieser und Mitarbeiter [26]) oder mit verdünnter Säure (Freudenberg, Zocher und Dürr [6]) nur soweit hydrolytisch verändert wird, bis die Cellulose durch Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak vom Lignin getrennt werden kann.

Salzsäurelignin nach Willstätter und Kalb (51) bzw. Kalb, Lieser und Mitarbeitern (26) (Aufschluß unter gemäßigter Hydrolyse). 100 g des lufttrockenen, extrahierten[1] und gesiebten Ausgangsmaterials werden in einer Pulverflasche von 4—5 l Inhalt auf einmal mit 2 l Salzsäure der Dichte 1,222 (gemessen bei 0°)[2] und der Temperatur von 1—5° übergossen. Das Gemisch wird sofort durchgeschüttelt und ohne Kühlung unter öfterem Durchschütteln 2 Stunden stehen gelassen. Inzwischen nähert sich seine Temperatur der des Arbeitsraumes. Man versetzt nun in einigen Portionen mit 650 g Wasser (oder nach Bedarf statt dessen mit Eis), wodurch man gleichzeitig die Temperatur auf 18—20° bringt, und läßt bei derselben Temperatur weitere 18 Stunden stehen. Hierauf verdünnt man nochmals mit 650 cm³ Wasser und saugt sofort auf Baumwollstoff ab. Man wäscht zunächst auf der Nutsche mit 2 l Salzsäure 1 : 1 und viel Wasser. Zur weiteren Reinigung, insbesondere Entfernung der anhaftenden Mineralsäure wird das zu gleichmäßigem Brei verriebene Produkt achtmal je 10 Minuten mit destilliertem Wasser ausgekocht. Ein etwas reineres Produkt erhält man, allerdings unter Verlust alkalilöslicher Ligninanteile[3], wenn man die ersten sechs Auskochungen unter Zusatz von etwas Sodalösung (bis zur eben eintretenden alkalischen Reaktion) vornimmt. Die Anwendung von Alkali verbietet sich bei weitgehend alkalilöslichen Ligninen, wie von Gramineen z. B. Bambus, da diese Lignine dabei größtenteils in Lösung gehen würden. Das Präparat wird durch Ausbreiten an der Luft getrocknet.

Ein so gewonnenes Lignin aus Fichtenholz (Ausbeute 25—27%) ist von hellbräunlicher Farbe (fleischfarben). Analysenbeispiel (%): Asche 0,25; C 63,3; H 6,1; OCH_3 15,87; Cl 0,75; Polysaccharide (ClO_2-Verfahren, vgl. S. 198) 0,2. Analyse und Bestimmung der freien OH-Gruppen entsprechen annähernd der Formel:

$$C_{39}H_{29}O_6(OH)_5(OCH_3)_4.$$

[1] Neben den auf S. 188 genannten Extraktionsmitteln kann man zur Darstellung größerer Ligninmengen mit Vorteil das billige Lösungsmittel „E 13" der I. G. Farbenindustrie A.-G. verwenden, das aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylacetat besteht und schon in der Kälte ebenso wirksam ist wie Aceton.

[2] Die Darstellung der hochkonzentrierten Salzsäure ist auf S. 190 beschrieben; der Aufschluß erfolgt zweckmäßig unmittelbar im Anschluß an deren Darstellung.

[3] Die maximale Alkalilöslichkeit (in 1proz. kalter Natronlauge) beträgt bei Salzsäurelignin aus Fichtenholz 1,3%, aus Laubhölzern 5—7%, aus der Steinschale der Kokosnuß ca. 23% (27).

An Stelle der hochkonzentrierten Salzsäure hat sich auch hier das bei der quantitativen Ligninbestimmung (vgl. S. 190) beschriebene Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch (KALB, KUCHER und TOURSEL) bewährt.

Die Methode wurde in dieser Weise im Laboratorium des Verfassers auf die verschiedensten Materialien angewandt, vielfach auch in größerem Maßstabe mit je 1 kg Ausgangsmaterial. In diesem Falle verwendet man zweckmäßig ein unten tubuliertes und mit Bleihahn, außerdem mit mechanischem Rührwerk versehenes Steinzeuggefäß von 50 l Inhalt. Zur Herstellung des Säuregemisches läßt man die gekühlte Schwefelsäure (5 kg) aus einem hochgestelltem Gefäß durch ein mit dem Bleihahn verbundenes Bleirohr in die im Steinzeuggefäß befindliche, gekühlte konz. Salzsäure (20 l) unter Rühren einfließen. Der mechanische Rührer wird dann herausgenommen und das Fasermaterial durch einen weiten Blechstutzen auf einmal in das Säuregemisch gestürzt. Man mischt sofort mit einem kräftigen Handrührer gründlich durch (Gasmaske!), spült den an der Innenwandung des Gefäßes haften gebliebenen Faserstaub mit konz. Salzsäure ab und setzt nun wieder das mechanische Rührwerk in Gang. Der Wasser- bzw. Eiszusatz (2 mal je 6,5 kg) erfolgt unter mechanischem Rühren. Im übrigen wird analog der 100-g-Vorschrift verfahren. Das Absaugen erfolgt über Wollstoff auf einer Steinzeungutsche (Durchmesser 40 cm), das Auskochen mit Wasser (je 20 l) in Emaillegefäßen mit direktem Dampf und die Filtration des ausgekochten Lignins durch Baumwollstoff auf dem Kolierrahmen. (Nach Versuchen von RUSSISCHWILI und TOURSEL).

Salzsäurelignin nach WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER (52) **bzw. KALB, KUCHER und TOURSEL** (25) (Aufschluß unter starker Hydrolyse). 100 g des Ausgangsmaterials werden wie oben beschrieben auf einmal mit 2 l Salzsäure der Dichte 1,222 (gemessen bei 0°)oder Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch übergossen. Man schüttelt sofort um und läßt das Gemisch 24 Stunden bei 15—18° unter zeitweisem Umschütteln stehen. Hierauf verdünnt man mit 2—3 l Wasser, saugt ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Für die Nachbehandlung des Produktes genügt im allgemeinen ein zwei- bis dreimaliges Auskochen. Im übrigen vgl. die vorhergehende Vorschrift.

Die Anwendung des Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisches ist hier ganz besonders zu empfehlen, zumal beim Arbeiten in größerem Maßstabe (unter sinngemäßer Übertragung der Angaben obiger 1-kg-Vorschrift). Ein mit Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch dargestelltes Fichtenholzlignin (Ausbeute 27,6%) war getrocknet von brauner Farbe und enthielt (%): Asche 0,2; C 64,3; H 6,3; OCH_3 15,3.

Salzsäurelignin nach URBAN (48) (Aufschluß unter starker Hydrolyse). 30 g des zerkleinerten und extrahierten Fichtenholzes werden mit der Mischung von 1350 cm³ konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,18) und 450 cm³ sirupöser Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) 50—60 Stunden, bei 20° behandelt. Die Flüssigkeit wird dann durch ein Wolltuch filtriert, der Rückstand mit Salzsäure-Phosphorsäure, Salzsäure (1,18), verdünnter Salzsäure, viel Wasser, verdünntem Ammoniak und wiederum Wasser gewaschen, ausgekocht und feucht zur Weiterverarbeitung aufbewahrt. Nachhaltige Extraktion mit Aceton im Soxhletapparat entfernt noch etwas Harz. Das Aceton wird mit Wasser weggekocht. Das Produkt entspricht der Formel: $C_{39}H_{29}O_6(OH)_5(OCH_3)_4$.

Ein so gewonnenes Fichtenholzlignin (Ausbeute 20—26%) ist getrocknet von hellbrauner Farbe. Analyse (%): Asche 0,5; C 63,9; H 6,0; OCH_3 15,45; Cl 0,33.

Kupferoxyd-Ammoniak-Lignin nach KALB, LIESER *und Mitarbeitern* (26)[1]. Das extrahierte Holzmehl wird mit der 25fachen Menge hochkonzentrierter Salzsäure unter häufigem Umschütteln $2^1/_2$ Stunden bei 0° stehen gelassen. Hierauf wird die Mischung in die fünffache Menge mit gepulvertem Eis versetzten Wassers eingegossen und der Niederschlag nach kurzem Stehen abgesaugt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser, verdünntem Ammoniak und kräftigem Abpressen wird er noch feucht in die 30fache Menge einer kaltgesättigten Auflösung von Kupfercarbonat in 25proz. Ammoniak eingetragen, damit über

[1] Bisher nur einmalig mit Fichtenholz ausgeführt. Möglicherweise ausbaufähig zur Gewinnung von Lignin mit hohem OCH_3-Gehalt (vgl. die beiden folgenden Vorschriften).

Nacht stehen gelassen und noch 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das Lignin wird abzentrifugiert und mit Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung und Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung anhaftender Kupfersalze wird das Produkt ein bis zweimal für einige Stunden in sehr verdünnte Salzsäure eingelegt und schließlich mit Wasser, sehr verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen. Sollte das Präparat nach der ClO_2-Methode (S. 108) noch mehr als 0,3 % Polysaccharide enthalten, so ist die Behandlung mit weniger Kupferoxyd-Ammoniak usw. zu wiederholen.

Kupferoxyd-Ammoniak-Lignin nach FREUDENBERG, ZOCHER und DÜRR (6) (Aufschluß durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Säure und Kupferoxyd-Ammoniak). Ein gesunder, sauber geschälter Fichtenstamm[1] von 20 cm Durchmesser wird in 2 cm dicke Scheiben zerlegt; diese werden in Würfel von etwa 2 cm Kantenlänge zerkleinert und nach Entfernung der Aststücke und Stellen mit Harzeinschlüssen fein gemahlen. Das Mehl wird 48 Stunden mit Benzolalkohol (1 : 1) heiß extrahiert. Zur Entfernung von sauren Anteilen wird alsdann zweimal je 24 Stunden unter öfterem Umschütteln mit 5proz. kalter Natronlauge behandelt, mit viel Wasser, verdünnter Essigsäure und wiederum Wasser gewaschen. Durch häufiges Aufschlämmen in Wasser und Abhebern wird von allen größeren Teilchen sorgfältig abgetrennt. Um Pentosane und Hemicellulosen zu entfernen, wird nun 3—4 Stunden mit 1proz. Schwefelsäure gekocht, das Material abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Mehl wird alsdann mit SCHWEIZER-Lösung (überschüssige Kupferspäne werden mit 25proz. Ammoniak übergossen; durch die Mischung wird bei 0° 8 Stunden lang NH_3-haltige Luft geleitet; auf 50 g Holzmehl werden 750 cm^3 angewendet) 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit SCHWEIZER-Lösung und konzentriertem Ammoniak im Zentrifugenglas nachgewaschen, alsdann in Wasser eingetragen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf der Nutsche gut mit Wasser ausgewaschen. Diese Behandlung — Kochen mit 1proz. Schwefelsäure und Ausziehen mit Kupferoxyd-Ammoniak — wird noch zwei- bis dreimal wiederholt. Das so gewonnene Lignin ist von hellgelbbrauner Farbe und enthält in %: C 63,6; H 5,7; OCH_3 16; OCH_2 1,1—1,4. Behandelt man dieses Präparat noch etwa 5 Stunden in einem Gemisch von 3 Vol. konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 1 Vol. sirupöser Phosphorsäure, so erhält man ein etwas dunkleres Produkt mit C 64,6; H 5,7; OCH_3 17 und OCH_2 1,2%. (Analyse eines unter besonderen Bedingungen getrockneten Präparates s. Abschn. H, S. 129).

Salzsäure-Lignin nach HÄGGLUND *und* URBAN (15)[2]. 50 g extrahiertes Fichtenholzmehl werden mit der 30fachen Menge hochkonzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,23/0°) 30—45 Minuten (einschließlich Filtration) bei 10—15° behandelt. Man filtriert über Quarzsand, wäscht mit hochkonzentrierter Salzsäure, bis das Filtrat wasserhell ist, dann mit immer schwächeren Säuren und zuletzt mit heißem Wasser. Die Trennung des Lignins vom Quarzsand erfolgt durch Aufschlämmen. Das mit Alkohol und Äther gewaschene und getrocknete Lignin ist stark kohlenhydrathaltig. Durch 15tägiges Auskochen mit 4,5proz. Schwefelsäure, mit jeweils dazwischengeschaltetem Auswaschen und Erneuern der Säure, erhält man schließlich ein kohlehydratfreies Produkt mit 17,12 % OCH_3.

2. Lösliche Ligninpräparate.

Alkalilignine (Ligninsäuren). Durch Einwirkung von Alkalihydroxyden, insbesondere Natronlauge, auf verholzte Zellwände läßt sich das Lignin in Lösung überführen. Die Leichtigkeit und Vollständigkeit, mit der diese Reaktion vor sich geht, hängt sehr wesentlich einerseits von der Art des pflanzlichen Materials, andererseits von der Konzentration und Temperatur der angewandten Laugen ab. Während Grasarten, z. B. Getreidestroh, schon an

[1] Herkunft und Vorbehandlung des Materials wird hier genauer angeführt, da das nach dieser Methode dargestellte Lignin für die im Abschnitt H beschriebenen Untersuchungen von FREUDENBERG und Mitarbeitern gedient hat.

[2] Bisher nur einmalig mit Fichtenholz ausgeführt. Von Interesse wegen des hohen OCH_3-Gehaltes des so gewonnenen Lignins.

ganz verdünnte Laugen in der Kälte einen Teil ihres Lignins abgeben, sind bei Hölzern höhere Konzentrationen und Temperaturen erforderlich. So wird beispielsweise beim technischen Natronzellstoffverfahren Holz (meist Kiefernholz) 3—6 Stunden mit 6—8 proz. Natronlauge auf 170—180° unter einem Druck von 7—10 Atm. erhitzt. Beim sog. Sulfatzellstoffverfahren, der gebräuchlichsten Form des technischen Alkaliaufschlusses, wird mit Laugen gearbeitet, in denen ein Teil des Natriumhydroxyds durch Natriumsulfid ersetzt ist. In beträchtlichen Mengen werden in dieser Weise (bei etwas niedrigerer Temperatur) auch Stroharten technisch aufgeschlossen. Die dunklen Ablaugen dieser Verfahren werden als „Schwarzlaugen" bezeichnet; sie enthalten, außer den betreffenden Alkaliligninen, Zersetzungsprodukte von Harzen, Fetten, Gerbstoffen und Polysacchariden. Aus diesen Lösungen lassen sich mit Mineralsäuren, ja selbst schon mit Kohlensäure, die freien Alkalilignine in Form graugelb gefärbter, amorpher Pulver fällen, die sich wie phenolartige Körper verhalten und teilweise alkohollöslich sind. Bezüglich der näheren Eigenschaften sei besonders auf Untersuchungen von HOLMBERG und WINTZELL (22) verwiesen. Das Alkalilignin der Schwarzlaugen ist kein empfehlenswertes Ausgangsmaterial für wissenschaftliche Untersuchungen, da damit gerechnet werden muß, daß viele Verunreinigungen mit in die Ligninfällungen übergehen. Besonders bemerkt sei, daß das Holz für diese Art der Zellstoffabrikation nicht sorgfältig entrindet wird und daß die Fällungen aus den Laugen des Sulfatprozesses zudem ca. 2 % Schwefel enthalten. Endlich muß auch mit einer Abspaltung von OCH_3, die um so weitgehender ist, je höher die Aufschlußtemperatur war, gerechnet werden.

Alkalilignin nach POWELL und WHITTAKER (38). Das zerkleinerte Material wird mit 8—12 proz. Natronlauge 6—10 Stunden unter Druck bei 140—160° behandelt. Die von der Cellulose abgetrennte dunkle Flüssigkeit wird in der Hitze mit einem geringen Überschuß von Salzsäure versetzt und das ausgefällte Lignin unter Dekantieren mit heißer verdünnter Salzsäure gewaschen, zentrifugiert und getrocknet. Das Rohprodukt wird zur Reinigung in wäßrigem Aceton gelöst, die heiße Lösung in viel 20 proz. Salzsäure eingegossen, das dadurch wieder ausgefällte Lignin mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet.

So gewonnenes Alkalilignin aus Fichtenholz enthielt (%): C 64,0; H 5,5; OCH_3 11,0; aus Flachs: C 63,9; H 5,8; OCH_3 14,9. Analyse und Bestimmung einzelner Gruppen ergeben für Flachslignin annähernd die Formel: $C_{40}H_{30}O_6(CHO)(OH)_5(OCH_3)_4$.

Alkalilignin nach DORÉE und BARTON-WRIGHT bzw. METHA (2). Je 12 Stunden mit Benzol, Alkohol und Wasser behandeltes und nach FRIEDRICH und DIWALD (s. unten) entgummiertes Fichtenholzsägemehl wird 1 Stunde im Autoklaven mit 4 proz. Natronlauge unter 8 Atm. Druck erhitzt (einstündiges Erhitzen mit 10 proz. Natronlauge unter 4 Atm. Druck wirkt ebensogut). Die dunkle Lösung des Alkalilignins wird mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Lignin unter Dekantieren gewaschen und in 95 proz. Alkohol gelöst. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung erhält man es als schwarze, glänzende Masse. Die weitere Reinigung geschieht durch Auflösen in Eisessig, Fällen und Auswaschen mit Wasser. Das bei 60° getrocknete Produkt schmilzt bei 170—180°, nach nochmaliger Umfällung bei 185—186°. Die Schmelztemperatur ändert sich bei weiterem Umfällen nicht. Das Produkt enthielt in Prozenten: Asche 0,13; C 66,8; H 5,6; OCH_3 18,6. Analyse und Bestimmung einzelner Gruppen entsprechen annähernd der Formel:

$$C_{16}H_{12}O(CO)(CHO)(OH)(OCH_3)_2.$$

Das Lignin der Hölzer wird nach diesem schonenderen Verfahren vermutlich nur unvollständig erfaßt.

Alkalilignin aus Stroh nach BECKMANN, LIESCHE und LEHMANN (1). α) Aufschluß mit wäßriger Lauge. Das Material wird in Häckselform mit der achtfachen Menge 1,5 proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur übergossen, mit einem Rost niedergedrückt, bis das Stroh mit der Lauge bedeckt ist, und unter zeitweiligem Bewegen der Lauge durch Niederdrücken bis zu 2 Tagen sich selbst überlassen. Die hierauf abgepreßte Lauge enthält außer Lignin mehr oder weniger Pentosan, Hexosan und etwas Kieselsäure. Zur Ausfällung des Lignins und gleichzeitigen Hydrolyse von Pentosan und Hexosan gibt man soviel 25 proz. Salzsäure hinzu, daß die Flüssigkeit 2—2,5 % freie HCl enthält, und kocht 5—10 Minuten. Das Produkt wird abgesaugt und bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion mit Wasser gewaschen. Es ist getrocknet von dunkelbrauner Farbe, die Ausbeute aus Winterroggenstroh beträgt 9,5 %[1]. Das Produkt ist in der Kälte völlig löslich in Pyridin, Phenol und Eisessig,

[1] Entspricht etwa der Hälfte des insgesamt im Stroh vorhandenen Lignins. Eine weitere Menge wird durch sechsstündiges Kochen am Rückflußkühler, der Rest durch sechsstündiges Erhitzen unter 3 Atm. Druck herausgelöst. — In ähnlicher Weise, jedoch beginnend mit alkoholischer Lauge (nach β), hat PHILLIPS (37) Maiskolben der fraktionierten Extraktion unterworfen. Die Fraktionen zeigten mit steigender Aufschlußtemperatur abnehmenden OCH_3-Gehalt.

wenig in Alkohol und Aceton, mehr in Mischungen von Alkohol oder besonders Aceton mit Wasser im Verhältnis 2:1. Analysenbeispiel (%): C 62,85; H 5,62; OCH_3 14,85.

β) *Aufschluß mit alkoholischer Lauge.* Als Aufschlußmittel dient eine 2proz. wäßrig-alkoholische Natronlauge, erhalten aus 600 cm³ Alkohol von 96% und einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 400 cm³ Wasser. Im übrigen wird der Aufschluß wie oben vorgenommen. Zur Ersparung an Alkohol wird das Stroh vor dem Auswaschen ausgepreßt und noch mit etwas 60proz. Alkohol nachgewaschen. Nach Neutralisation der Hauptmenge des Alkalis mit Salzsäure wird der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert und nun das Lignin mit der eben zureichenden Menge Salzsäure ausgefällt. Man erhält es in einer Ausbeute von 5,2%; dreimalige Wiederholung des Aufschlusses bei der gleichen Strohprobe erhöht sie auf 7% (der Rückstand liefert bei der quantitativen Bestimmung durch Salzsäureaufschluß noch 15% Lignin).

Durch die Anwendung alkoholischer Lauge wird das Lignin direkt frei von Hemicellulosen gewonnen, da diese in Alkohol unlöslich sind. Die nach α erforderliche Nachbehandlung mit heißer verdünnter Säure wird dadurch umgangen.

Infolge der schonenderen Behandlung ist das Präparat von hellerer Farbe und anscheinend weniger polymerisiert, als jenes nach α, die Ausbeute allerdings geringer. Auch die Löslichkeit in verdünntem Aceton ist größer, die in Alkohol, reinem Aceton und Pyridin dagegen geringer.

Analysenbeispiel (%): C 63,01; H 5,62; OCH_3 14,34. Analyse und Bestimmung einzelner Gruppen entsprechen annähernd der Formel: $C_{36}H_{28}O_7(OH)_4(OCH_3)_4$.

Ligninsulfosäuren. Der Aufschluß des Holzes mit sauren Sulfiten, insbesondere Calciumbisulfit, ist der bei weitem wichtigste technische Prozeß zur Herstellung von Zellstoff. Hackspäne — fast ausschließlich Fichtenholz — werden mit der Calciumbisulfitlösung nach dem RITTER-KELLNER-Verfahren 8—15 Stunden unter 4—6 Atm. Druck auf 140—150°, nach MITSCHERLICH 16—24 Stunden unter 2,5—4 Atm. auf 115—130° erhitzt. Die Bisulfitlösung enthält im Liter etwa 40 g schweflige Säure, von der ungefähr $^1/_4$ an Kalk gebunden ist. Das Lignin geht in Form der sog. Ligninsulfosäuren in Lösung, die als Calciumsalze in der gelb bis braun gefärbten, in gewaltigen Mengen abfallenden „*Sulfitablauge*“ enthalten sind. Außerdem sind in dieser noch Abbauprodukte der leichter hydrolysierbaren Polysaccharide in Gestalt einfacher Zucker (Pentosen und Hexosen) sowie Harzbestandteile u. a. akzessorische Stoffe des Holzes gelöst.

Nach HÄGGLUND entsteht beim Aufschluß zuerst eine in der Holzfaser verbleibende „feste Ligninsulfosäure“, die erst im späteren Verlauf der Kochung bei höherer Temperatur unter Beteiligung eines hydrolytischen Vorganges herausgelöst wird. Die schweflige Säure ist in der Ligninsulfosäure zum kleinen Teil locker, im übrigen aber äußerst fest in Form von Sulfogruppen gebunden. Vermutlich ist der locker gebundene Teil an die Aldehydgruppe des Hadromalkomplexes angelagert; er ist durch Erhitzen mit verdünnter Säure abspaltbar. Die Haftstellen der Sulfogruppen, die erst in der Kalischmelze bei 300° unter Zersetzung des Lignins weitgehend abgespalten werden, sind noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Die beiden Möglichkeiten — Bindung an aliphatische Reste oder an Phenolkerne — wurden im Abschnitt H von FREUDENBERG und DÜRR diskutiert.

Die Ligninsulfosäure der Sulfitablauge läßt sich nach 3 Methoden isolieren:

α) *Gewinnung durch Dialyse.* Wohl am einfachsten und in guter Ausbeute kann die Ligninsulfosäure von den übrigen Bestandteilen der Ablauge durch Dialyse abgetrennt werden. Nach FUCHS (10) verwendet man Pergamentmembranen und dialysiert, bis im Außenwasser mit FEHLINGscher Lösung keine Reduktion mehr eintritt. Dieser Punkt ist nach etwa 14 Tagen erreicht. Der Rückstand enthält dann mehr als 30% vom ursprünglichen Trockengehalt der Lauge bzw. etwa $^2/_3$ des darin enthaltenen Lignins.

Nach Beobachtungen des Verfassers (24) werden bei der Dialyse zunächst neben den Zuckern und anorganischen Salzen auch gewisse Fraktionen der Ligninsulfosäure abgetrennt, die mit Naphthylaminchlorhydrat dunkelgelbe

Niederschläge geben, während mit dem gereinigten Hülleninhalt und den späteren, spärlichen Dialysaten hellgelbe Niederschläge erhalten werden.

β) Abscheidung mittels Mineralsäuren. Durch starke Mineralsäuren werden aus konzentrierten Ablaugen schwer filtrierbare Niederschläge ausgefällt. Nach MELANDER (36) bestehen diese bei Anwendung von Salzsäure als Fällungsmittel aus Gemengen von ligninsulfosaurem Calcium und freier Ligninsulfosäure. Zur Gewinnung der freien Säure verwendet man besser Schwefelsäure, da hier durch Ausfällung von Calciumsulfat die Umsetzung praktisch vollständig wird. Die freie Sulfosäure unterscheidet sich von den Salzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol; sie polymerisiert sich in der Wärme leicht zu einem gequollenen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Produkt.

Zur Darstellung der freien Ligninsulfosäure haben HÖNIG und SPITZER (20) Sulfitablauge auf $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt, durch Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure zunächst von Kalk befreit und nach dem Filtrieren mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure 1:1 versetzt. Die ausgefällte Rohsäure wurde, ohne zu waschen, auf Ziegel gestrichen und 6 Wochen trocknen gelassen. Die Autoren benützten dieses Produkt zur Darstellung des Bariumsalzes, das aus konzentrierter Lösung durch Alkohol in fünf Fraktionen gefällt wurde. Hiervon zeigten die ersten drei eine ungefähr übereinstimmende Zusammensetzung, z. B. (%): C 49,92; H 4,90; OCH_3 11,27; S 6,01; Ba 10,38, aus der sich annähernd die Formel $C_{43}H_{50}O_{18}S_2Ba$ errechnet.

γ) Abscheidung durch Salze. Durch Aussalzen (zweckmäßig eingeengter) Sulfitablauge mit Kochsalz (MELANDER [36]) oder Chlorcalcium (KLASON [29]) läßt sich höchstens die Hälfte der vorhandenen ligninsulfosauren Salze gewinnen. Die Fällungen wurden verschiedentlich nach Reinigung durch Umfällung analysiert und von ähnlicher Zusammensetzung gefunden wie die Hauptfraktion des Bariumsalzes von HÖNIG und SPITZER.

Eine vollständigere Ausfällung erreicht man mit gewissen organischen Basen, die mit Ligninsulfosäure schwer lösliche Niederschläge geben. Besonders hervorzuheben ist die von KLASON (29, 30) eingehend untersuchte Verbindung mit *β-Naphthylamin*, die man aus mit Salzsäure angesäuerter Sulfitablauge durch Zugabe des Chlorhydrates dieser Base als gelben Niederschlag erhält[1]. (Neutrale Ablauge gibt einen roten Niederschlag.) Es sind jedoch auch auf diesem Wege nur etwa $^2/_3$ des anwesenden Lignins fällbar. KLASON unterscheidet daher zwischen einer α- und einer β-Ligninsulfosäure, von denen nur die erstere die schwer lösliche Verbindung liefert. Zu ihrer Darstellung werden 3 l frischer Ablauge mit etwa 60 g β-Naphthylaminchlorhydrat eben ausgefällt. Die β-Ligninsulfosäure bildet erst in sehr konzentrierter Lösung eine β-Naphthylaminverbindung und unterscheidet sich von der α-Säure durch geringeren Methoxylgehalt und geringere Beständigkeit.

Wegen der hohen und schwankenden Aufschlußtemperaturen enthalten die technischen Ablaugen neben den normalen Ligninsulfosäuren von weitgehend konstanter Zusammensetzung auch immer solche von höherem Gehalt an Sulfogruppen. Oft deutet die bräunliche (statt rein gelbe) Farbe der Ablaugen auf die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten hin. Weiter ist

[1] Nur primäre und sekundäre aromatische Amine liefern in saurer Lösung mehr oder weniger intensiv gelbe Niederschläge. Diese stellen keine normalen Salze dar, sondern durch Alkali nicht wieder vollständig zerlegbare Verbindungen, an deren Entstehung offenbar eine Kondensation an der Aldehydgruppe beteiligt ist. In neutraler Lösung erhält man dagegen normalerweise *farblose* Niederschläge, in denen die wahren Salze vorliegen. Diese entstehen immer (auch in saurer Lösung) mit tertiären Basen wie Chinolin (29), welches aus diesem Grunde neuerdings von FREUDENBERG (s. Abschnitt G) zur Reinigung von Ligninsulfosäuren empfohlen wird.

zu bedenken, daß akzessorische Bestandteile des Holzes, wenn auch in weit geringerem Maße wie bei den Schwarzlaugen des alkalischen Aufschlusses, in die Sulfitablaugen übergehen. Aus diesen Gründen ist die Verwendung des technischen Produktes als Ausgangsmaterial im allgemeinen nicht empfehlenswert.

KLASON (32) verwendet daher neuerdings Aufschlußlösungen, die im Laboratorium unter schonenden Bedingungen hergestellt wurden. Er verfährt dabei in der Weise, daß er das extrahierte und fein gemahlene Pflanzenmaterial mit einer nahezu gesättigten Lösung von wäßriger schwefliger Säure 2 Tage bei 100° behandelt[1]. Nach dieser Methode hat er eine große Anzahl Pflanzenmaterialien (Nadelhölzer, Laubhölzer und Gramineen) aufgeschlossen und aus den erhaltenen Laugen die β-Naphthylaminsalze dargestellt[2].

Analysenbeispiele[3]. Präparat aus Fichtenholz (%): C 63,73; H 5,30; S 4,62; N 2,02, Präparat aus Buchenholz: C 61,50, H 5,15; S 3,74; N 1,51. Auf Grund seiner Untersuchungen stellt KLASON für die β-Naphthylaminverbindung der α-Ligninsulfosäure aus Nadelhölzern die Formel $(C_{10}H_{10}O_3)_3 \cdot H_2SO_3 \cdot C_{10}H_9N—H_2O$ auf, für die aus Laubhölzern $(C_{10}H_{10}O_3 + O)_3 \cdot H_2SO_3 \cdot C_{10}H_9N—H_2O$.

Alkohol-, Phenol- und Nitrolignine. Die Methode, das Lignin aus der verholzten Faser durch Erhitzen mit Alkohol bei Gegenwart von wenig verdünnter Mineralsäure abzutrennen, ist durch GRÜSS (13) bekannter geworden. In der Folge haben FRIEDRICH und Mitarbeiter (7, 8, 9) das dabei erhältliche Präparat einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Seine Löslichkeit in organischen Mitteln, der vermeintlich hohe Methoxylgehalt und die intensive Phloroglucinreaktion ließen zunächst vermuten, daß hier Lignin in nativer Form vorliege, was auch vorübergehend zur Bezeichnung „Primärlignin" führte. Es ergab sich aber bald, daß man es hier mit einem Kondensationsprodukt des Lignins mit Alkohol zu tun hat. Der ungewöhnlich hohe Methoxylgehalt war durch Äthoxyl, das nach der ZEISELschen Methode als Methoxyl mitbestimmt wird, vorgetäuscht worden. In diesem Zusammenhange haben dann HÄGGLUND und URBAN (16, 17) gezeigt, daß man auch mit höheren Alkoholen (z. B. Butyl- oder Amylalkohol) analoge lösliche Verbindungen des Lignins erhalten kann. Ungeklärt ist derzeit noch die Bindungsart; HÄGGLUNDS Ansicht, daß es sich um Anlagerung der Alkohole an die Aldehydgruppe zu „Ligninacetalen" handle, halten FREUDENBERG und DÜRR (Abschnitt G) wegen der Säureempfindlichkeit der Acetale für unrichtig, glauben vielmehr, daß der Alkohol sich mit Phenolkernen des Lignins kondensiert. Zweifellos sind die Alkohollignine, besonders soweit sie auf so schonende Weise dargestellt sind, wie das GRÜSSsche Produkt, weniger humifiziert und durch Selbstkondensation des Lignins verändert, als beispielsweise ein durch 24stündigen Aufschluß dargestelltes Salzsäurelignin. Andererseits muß aber doch auch hier mit Zersetzungsreaktionen, wie Ringaufspaltungen, gerechnet werden. So nimmt FUCHS (12) auf Grund seiner Beobachtungen beim Aufschluß mit *Methylglykol* an, daß der Eintritt des Alkohols in das Ligninmolekül mit dem Auftreten neuer freier Phenolhydroxylgruppen verknüpft ist. Hingegen hält RASSOW (39) sein bei der hohen Temperatur von 160° gewonnenes *Glykol*lignin für glykolfrei. Auch mit kochendem, wasserfreiem Glycerin läßt sich Lignin in Lösung bringen („dispergiertes Lignin"). Es ist kaum anzunehmen, daß diese gewaltsamen Reaktionen nicht mit Veränderungen des Lignins verbunden sein sollten. Wie man sieht, gehen die Ansichten über den Reaktionsmechanismus noch auseinander. Erwähnt seien noch Bedenken FREUDENBERGS, daß mit der Verunreinigung dieser Ligninformen durch nicht abtrennbare Umsetzungsprodukte von Kohlehydraten gerechnet werden müsse.

[1] Die Verwendung höherer SO_2-Konzentrationen gestattet, den Aufschluß bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vorzunehmen; Anwesenheit größerer Mengen von Basen ist dabei nicht notwendig. Derartige Aufschlußlösungen sind wesentlich heller als die technischen und enthalten sicher weniger Zersetzungsprodukte.

In diesem Zusammenhang sei auch das besonders schonende Aufschlußverfahren von CROSS und ENGELSTAD (vgl. FUCHS [11]) erwähnt, das in der Anwendung starker schwefliger Säure bei Gegenwart sehr geringer, offenbar katalytisch wirkender Ammoniakmengen besteht. Danach wird Fichtenholz schon durch 24stündiges Erhitzen mit einer Lösung von 8,53 g SO_2 und 0,25 g NH_3 in 100 cm³ Wasser auf 100° praktisch vollkommen aufgeschlossen.

[2] Eine genauere, zusammenhängende Vorschrift gibt KLASON nicht an, es sei daher im übrigen auf die Originalarbeiten verwiesen.

[3] Die Substanzen werden (wie an anderer Stelle empfohlen) über P_2O_5 getrocknet analysiert; außerdem wird eine besondere Wasserbestimmung bei 120—130° ausgeführt, wobei noch etwa 5% Wasser weggehen.

Wie BÜHLER in einem Patent vom Jahre 1901 zuerst zeigte, wird das Lignin des Holzes durch anhaltendes Kochen mit Phenol in Lösung gebracht. Nach KALB und SCHOELLER (28) wird die Reaktion durch Gegenwart sehr kleiner Säuremengen außerordentlich erleichtert. Unabhängig davon wurde auch von anderer Seite (vgl. Patentliteratur) die katalytische Wirkung von Säuren und Halogenen erkannt. Eine systematische Untersuchung über die aufschließende Wirkung verschiedenster Phenole und anderer Körper, allein oder bei Gegenwart von Katalysatoren, hat HILLMER (18) ausgeführt. Bemerkenswert ist die starke aufschließende Wirkung *mehrwertiger* Phenole; z. B. löst Resorcin schon ohne Katalysator bei einer wenig über dem Schmelzpunkt (112°) liegenden Temperatur vollständig zu „Resorcinlignin". Daß bei der Bildung von Phenollignin Phenol in den Ligninkomplex eintritt, haben JONAS (23), ferner (durch den Halogengehalt des Chlorphenollignins) KALB und SCHOELLER gezeigt. Auch über die Bindungsart des Phenols herrscht noch keine Klarheit. Es kann sich um Anlagerung des Phenolhydroxyls an (während des Aufschlusses entstandene) Äthylenbindungen des aliphatischen Ligninteiles, aber auch umgekehrt um Kernkondensation mit den aliphatischen Hydroxylgruppen des Lignins handeln. Sicher reagiert außerdem die Aldehydgruppe des Hadromalkomplexes mit dem Phenol unter Kernkondensation; denn die Phenollignine geben die Phloroglucinreaktion nicht mehr. Aber ebenso sicher ist auch die Aldehydgruppe nicht notwendig zur Bildung von Phenollignin, denn man erhält dieses auch ebenso leicht aus Laubholz-Salzsäurelignin, welches praktisch keine (z. B. durch die Phloroglucinreaktion nachweisbare) Aldehydgruppe mehr besitzt.

Die Alkohol- und Phenollignine können wegen ihrer Löslichkeit in einigen organischen Mitteln für gewisse Zwecke, z. B. optische Untersuchungen, von Interesse sein. Besonders sei die Aufmerksamkeit auf die Acetyl- und Methylderivate gelenkt, die noch günstigere Löslichkeitsverhältnisse zeigen und auch (wie alle acetylierten und methylierten Ligninpräparate) von hellerer Farbe sind als die einfachen Produkte (Näheres s. unter Darstellung von Phenollignin).

Als Ausgangsmaterial für Abbauversuche kommen die Alkohol- und Phenollignine weniger in Frage. Die Löslichkeit in organischen Mitteln bietet hier kaum einen Vorzug; der eingeführte Alkohol- oder Phenolrest macht zudem die Ergebnisse unübersichtlich. Übrigens werden die Alkohollignine (besonders die mit höheren Alkoholen) und Phenollignine vielfach indirekt aus Salzsäurelignin hergestellt; hierfür sind die nach WILLSTÄTTER-KALB-LIESER hergestellten Präparate die gegebenen. Unter langandauernder Hydrolyse gewonnene (insbesondere technische) Präparate sind hierfür unbrauchbar, da sie infolge starker Humifizierung (Selbstkondensation) sich sogar in Phenolen nur unvollständig lösen.

Alkohollignin nach FRIEDRICH und DIWALD (9). Durch Auskochen mit Benzol-Alkohol-Gemisch 1:1 entharztes Holz wird durch viermalige Behandlung (je 48 Stunden) mit der 30fachen Menge 5proz. Natronlauge entgummiert. 100 g des auf diese Weise gereinigten Materials werden mit 100 g Salzsäure (1 Vol. Salzsäure der Dichte 1,17 + 1 Vol. Wasser) gut verrieben und 48 Stunden stehen gelassen. Das Gemisch wird nach Zusatz der zehnfachen Menge 96proz. Alkohols 8—10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der abfiltrierte dunkelbraune Extrakt auf $^1/_3$ eingeengt und mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt, wobei sich das Alkohollignin als hellbrauner Niederschlag abscheidet. Das frisch hergestellte Präparat ist in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig und Natronlauge leicht löslich, nicht aber in Benzol, Äther und Sodalösung. Es gibt sehr starke Phloroglucinreaktion. Analysenbeispiel (aus Fichtenholz) (%): C 63,3; H 6,5; OCH_3 20,9. Analyse und Bestimmung einzelner Gruppen entsprechen annähernd der Formel: $C_{33}H_{30}O_3(OCH_3)_3 \cdot (OOCH_3)_2 \cdot (OH)_3 \cdot CO$.

Wird das Lignin mit konzentrierter Salzsäure behandelt, so geht es in ein dem Salzsäurelignin ähnliches Produkt über; der Methoxylgehalt fällt auf 16,8%.

In ähnlicher Weise hat GRÜSS (13) Kiefernholz aufgeschlossen, nur mit dem Unterschied, daß er den alkoholischen Extrakt durch Wasserzusatz fraktioniert fällte, bis der Niederschlag reinweiß ausfiel. Das so gewonnene Präparat war angeblich ein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 160°. Die Analyse entsprach der Formel $C_{26}H_{46}O_{10}$.

Amyl- bzw. Butyllignin nach HÄGGLUND und URBAN (16). 40 g des (z. B. mit Aceton) extrahierten Fichtenholzes werden mit einer Mischung von 800 cm³ Amylalkohol (Isoamylalkohol, Sdp. 130°) und 50 cm³ 37proz. Salzsäure $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die abfiltrierte[1], dunkle Lösung wird zur Entfernung der Salzsäure und löslicher Zucker mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt und im Vakuum eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit warmer verdünnter Natronlauge aufgenommen, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Der mit Wasser gründlich ausgewaschene Niederschlag wird in Eisessig gelöst,

[1] Der unlösliche Rückstand enthielt z. B. 16,7% Lignin (Salzsäureaufschluß). Gesamtalkoxyl (im Rückstand) als OCH_3 berechnet: 4,36%. OCH_3 allein: 1,49%, im ungelösten Lignin waren also 8,9% OCH_3 und 48,3% OC_5H_{11}.

die Lösung filtriert und mit Wasser ausgefällt. Das Fällungsprodukt wird schließlich nach gutem Auswaschen im Vakuum über P_2O_5 bei 75° getrocknet.

Das hellbraune Amyllignin (Ausbeute etwa 50%) ist in Alkohol, Aceton und Eisessig gut, in Äther etwas schwerer löslich. Analysenbeispiel (%): C 65,88; H 5,97; OCH_3 7,89; OC_5H_{11} 20,21. Analyse und Bestimmung einzelner Gruppen usw. entsprechen annähernd der Formel $C_{16}H_{10}O_5(OCH_3)(OC_5H_{11})$.

Zur Darstellung von Butyllignin werden 40 g Holz mit 400 g Isobutylalkohol (Sdp. 105°) und 50 cm³ 37proz. Salzsäure 2 Stunden gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben.

Analysenbeispiel (%): C 66,02; H 5,75; OCH_3 9,62; OC_4H_9 16,4. Berechnete Formel: $C_{16}H_{10}O_5(OCH_3)(OC_4H_9)$.

Glykollignin nach Rassow und Gabriel (39). Man erhitzt 100 cm³ Glykol (Sdp. 100°/16 mm) im Becherglas auf 160° und gibt darauf 0,1 cm³ einer 25proz. Salzsäure aus einer Tropfpipette hinzu. Nun werden rasch 5 g extrahiertes, gut lufttrockenes Fichtenholzmehl eingetragen und das Gemisch 5 Minuten unter ständigem Umrühren auf 165—170° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird sofort auf einer großsporigen Glasfilternutsche abgesaugt und das dunkelbraune Filtrat nach Einengen im Vakuum auf etwa 10 cm³ mit 500 cm³ Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt, nach Auswaschen mit *kaltem* Wasser auf der Nutsche in Eisessig gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Das Produkt wird bei 50°, schließlich im Vakuum, getrocknet.

Das helle, rötlich-sandfarbene Glykollignin (Ausbeute höchstens 22%) gibt sehr starke Phloroglucinreaktion und ist in Eisessig und Alkohol löslich, nicht in Benzol und Äther. Wird es in der Hitze gefällt, so tritt Polymerisation ein, die die Löslichkeit zurückdrängt. Durch Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure erhält man schwarze Polymerisationsprodukte. Analyse eines mit Äther erschöpfend extrahierten Präparates (%): C 64,57; H 6,41; OCH_3 16,85. Berechnete Bruttoformel: $C_{30}H_{34}O_{10}$. Ein nicht mit Äther extrahiertes Präparat enthielt nur 11,03% OCH_3. Weiter haben Rassow und Lüde (40) noch Glykollignin aus Bambus dargestellt.

Methylglykollignin nach Fuchs (12). 4 g Holzmehl werden im Rundkölbchen im Sandbade mit einer Mischung von 60 cm³ Methylglykol (Glykolmonomethyläther, Sdp. 123—125°) und 1 cm³ konzentrierter Salzsäure 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Man filtriert vom Ungelösten ab, wäscht mit Methylglykol nach und fällt aus dem Filtrat durch Verdünnen mit Wasser das Methylglykollignin aus (Ausbeute etwa 20% vom Holz).

Näher beschrieben wird von Fuchs nur das in analoger Weise aus Salzsäurelignin (in einer Ausbeute von 75%) erhältliche Methylglykollignin. Das gelbliche Produkt ist gut löslich in Methylglykol, Pyridin und Eisessig, weniger gut in anderen organischen Lösungsmitteln; es ist ferner löslich in verdünnten Alkalien, nicht in Soda und Ammoniak. Gesamtalkoxyl (als OCH_3 gerechnet): 21%.

Phenollignin nach Kalb, Schoeller und Mastaglio (28, 24). 100 g wasserfreies Phenol (bzw. Chlorphenol) werden, zweckmäßig in einem hohen, zylindrischen, mit Korkstopfen lose verschließbaren Glasgefäß, nach Zugabe von 0,9 g konzentrierter Schwefelsäure oder 0,3 g konzentrierter Salzsäure im Wasserbade auf 95—100° erhitzt. Man trägt nun 5—8 g extrahiertes, gut lufttrockenes Fichtenholzmehl ein und hält das Gemisch unter öfterem Durchrühren 2 Stunden auf der angegebenen Temperatur. Hierauf läßt man abkühlen, versetzt das Gemisch, um es dünnflüssiger zu machen, mit etwas Aceton, saugt von der Cellulose ab und wäscht mit Aceton nach. Das rotbraune Filtrat wird durch Eindampfen *möglichst weitgehend* vom Aceton befreit[1] und dann das Phenol mit Wasserdampf, zuletzt zweckmäßig mit überhitztem, vollständig abdestilliert. Das Kondenswasser im Kolben, welches lösliche Nebenprodukte wie Verbindungen des Phenols mit Formaldehyd und mit Zuckern enthält, wird noch warm vom dunkelbraunen, zähen Phenollignin-Rückstand abgegossen und dieser noch einige Male mit Wasser abgespült. Das Phenollignin erstarrt zu einer spröden Masse und kann nun leicht aus dem Kolben entfernt werden, worauf es in der Reibschale verrieben, mit Wasser ausgewaschen und evtl. noch ein- bis zweimal mit Wasser ausgekocht wird. Das an der Luft getrocknete Produkt ist ein helles, schwachbräunliches Pulver, das in Aceton und Alkohol, weniger in Eisessig löslich ist (die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von etwas Wasser bedeutend erhöht; auch Natronlauge löst leicht, Soda dagegen überhaupt nicht. Ausbeute an Fichtenholz-Chlorphenollignin z. B. 40,6% (auf Holz bezogen). Cl-Gehalt 9,06%.

Zur Darstellung von Laubholz-Phenollignin wird ohne Säurezusatz gearbeitet, da dieser zur Bildung großer Mengen *unlöslicher* Kondensationsprodukte des Phenols mit

[1] Geschieht dies nicht, so scheidet sich das Phenollignin bei der Wasserdampfdestillation nicht ab, sondern bildet mit dem Kondenswasser eine untrennbare Emulsion.

Polysacchariden Anlaß gibt. Man erhitzt beispielsweise Buchenholzmehl 8 Tage mit Chlorphenol auf 100° und verfährt im übrigen nach obiger Vorschrift. Ausbeute an Buchenholz-Chlorphenollignin z. B. 31,6%. Cl-Gehalt 8,55%.

Phenollignin nach HILLMER (18). 2000 g Phenol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Luftkühler auf etwa 80° erhitzt, dann 4 g Jod in der Schmelze aufgelöst und 160 g abs. trockenes heißes Holzmehl zugefügt. Nun wird das Ganze 30 Minuten bei 80° gehalten, schnell abgekühlt und, um ein Erstarren zu vermeiden, bei etwa 30° durch eine angewärmte Glasnutsche (Siebweite 2—3) abgesaugt. Der Rückstand wird mit Phenol, Alkohol und Aceton gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden unter vermindertem Druck bis auf etwa 150 cm³ eingedampft und zur Verminderung der Viskosität mit wasserfreiem Äther versetzt, wobei jedoch kein Phenollignin dauernd ausgefällt werden soll. Darauf wird die Lösung in dünnem Strahl in etwa 2 l abs. Äther gegossen, das braunviolette Fällungsprodukt schnell, unter bedeckt gehaltener Nutsche, abgesaugt und mit abs. Äther gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen über P_2O_5 wird es durch Umlösen und mehrstündiges Extrahieren mit abs. Äther im Soxhletapparat gereinigt.

Präparat aus Fichtenholz: Farbe: braun; Ausbeute: 36,8% (auf Holz bezogen). Analysenbeispiel (%): C 64,54; H 5,97; OCH_3 12,1.

Die so gewonnenen Präparate sind amorphe, violett bis braun und fast schwarz gefärbte Körper, die in vielen organischen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Wasser, Äther, Benzol dagegen nicht löslich sind.

In entsprechender Weise lassen sich nach beiden Methoden auch Phenollignine aus *isoliertem* (z. B. Salzsäure-) Lignin und Phenol bzw. substituierten oder mehrwertigen Phenolen darstellen.

Acetyl-phenol-Lignin ist nach WEDEKIND und KATZ (50) von schwach hellgelber Farbe und bei Zimmertemperatur leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigester und Dioxan, ferner im geschmolzenen Phenol, Naphthalin und Campher. Alkohol löst nur wenig. Die Lösungen sind überwiegend kolloid. Ähnlich verhält sich Methyl-phenol-Lignin. Analyse und Bestimmung einzelner Gruppen ergeben nach Angabe der Autoren annähernd die Formel: $C_{16}H_{14}O_4(OCH_3)_2(COCH_3)_2(C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3)_2$.

Nitrolignin nach KÜRSCHNER und HOFFER (34, 35). In einem 250 cm³ fassenden Kolben wird 1 Gew.-T. des gereinigten Fasermaterials mit 25 Vol.-T. frisch bereiteter Reaktionsflüssigkeit (20 Vol.-T. 96proz. Alkohol + 5 Vol.-T. konzentrierte Salpetersäure) gut durchgeschüttelt und das Gemisch am Wasserbade gekocht. Nach 1 Stunde wird die Lösung abdekantiert, die Reaktionsflüssigkeit erneuert (25 Vol.-T.) und nochmals 1 Stunde gekocht, worauf man durch einen Glasfiltertiegel filtriert und mit Alkohol nachwäscht. Aus der alkoholisch-salpetersauren Lösung wird das Nitrolignin zunächst mit Wasser, lann mit starker Kochsalzlösung ausgefällt.

Das erhaltene gelbe Produkt (Ausbeute höchstens 22%) ist in Alkohol, Essigester und Essigsäure löslich; aus den Lösungen erhält man mikrokrystallinische Ausscheidungen.

Analysenbeispiel eines mit Methylalkohol-Salpetersäure gewonnenen Präparates aus Fichtenholz (%): C 58,14; H 5,12; N 3,08; OCH_3 15,35. Analyse und Bestimmung einzelner Gruppen entsprechen annähernd der Formel: $[C_{20}H_{16}O_4(OH)(OCH_3)_2NO_2]_2$.

Anhang: Im Zusammenhang mit der Ligninchemie wichtige Präparate.

Coniferin nach TIEMANN und HAARMANN (46). Im Frühjahr und im Anfang des Sommers werden frisch gefällte Stämme von Nadelhölzern, z. B. von *Abies excelsa* und *pectinata*, von *Pinus strobus* und *cembra*, von *Larix europaea* usw., in Stücke zersägt und die einzelnen Teile entrindet. Durch Abschaben mittels eines scharfen Gegenstandes (am besten Glasscherben) wird der Cambialsaft in einem untergestellten Gefäß gesammelt. Hierauf wird dieser durch Aufkochen und Filtrieren vom Eiweiß befreit und auf etwa $^1/_5$ eingedampft. Aus der konzentrierten Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit braungefärbte Krystalle aus, die durch Abpressen von dem anhaftenden (eine Zuckerart „Pinit" enthaltenden) Syrup möglichst getrennt und unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert werden. Die Verunreinigungen lassen sich größtenteils auch durch Versetzen der braun gefärbten heißen Coniferinlösungen mit Bleiacetat und Ammoniak ausfällen. Überschüssiges Bleiacetat wird durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt.

Das Coniferin ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Es krystallisiert in glänzenden, weißen Nadeln

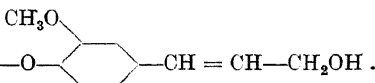
vom Schmelzpunkt 185° (unkorr.), die an der Luft verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser (2 Mol.) völlig verlieren.

Die wäßrige Lösung des Coniferins schmeckt schwach bitter und ist linksdrehend; erwärmt man sie nach Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure, so tritt unter Abspaltung von Traubenzucker Ausscheidung eines farblosen, beim Trocknen gelb werdenden Harzes (polymerisierter Coniferylalkohol) ein. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Coniferin rotviolett gefärbt und darauf mit roter Farbe gelöst. Mit Phenol und konzentrierter Salzsäure befeuchtet färbt es sich intensiv blau.

Die Substanz findet sich in allen Hölzern, ferner im Spargel, in der Schwarzwurzel und in der Zuckerrübe.

Coniferin: **R** $= C_6H_{11}O_5$

Coniferylalkohol: **R** $=$ H

CH_3O (am Ring); R—O—C_6H_3—CH = CH—CH_2OH .

Coniferylalkohol aus Coniferin (46). Man übergießt reines Coniferin mit der zehnfachen Gewichtsmenge destillierten Wassers, fügt eine kleine Menge Emulsin (0,2—0,3 g auf 50 g Coniferin) hinzu und läßt bei 25—35° stehen. Das Coniferin verschwindet nach und nach und es scheiden sich allmählich Krystalle von Coniferylalkohol ab. Nach 6—8 Tagen wird der Krystallbrei samt Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und der Ätherauszug auf dem Wasserbade eingedampft. Der klare, ölige Rückstand erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen prismatischen Krystallen, welche abgepreßt und durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt werden.

Der reine Coniferylalkohol schmilzt bei 73—74°; er ist leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol und schwer in heißem Wasser löslich. Die Lösung in Wasser oder verdünntem Alkohol gibt auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure einen farblosen, amorphen Niederschlag von polymerem Coniferylalkohol, der in Natronlauge leicht löslich ist.

Beiträge zur Kenntnis des Coniferins, des Coniferylalkohols und dessen Polymerisation hat neuerdings KLASON (30, 31) geliefert. Nach seinen Befunden geben Coniferin wie Coniferylalkohol in reinem Zustande zunächst *keine* Reaktion mit Phloroglucinsalzsäure, sondern erst nach kurzem Stehen tritt Violettrotfärbung auf, und zwar infolge Autoxydation zum Coniferylaldehyd.

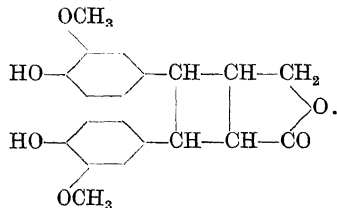
Sulfitlaugenlacton aus Sulfitablauge (HOLMBERG [21]). Sulfitablauge wird in Portionen von je 2 l mit 600 + 500 cm³ Äther ausgeschüttelt; nach Verarbeiten von 10 l Lauge dampft man die gewonnenen Extrakte ein. Der aus einem dickflüssigem, braunen Teer und weißlichen Krusten bestehende Rückstand wird in der Hitze mit 50 cm³ Alkohol in mehreren Portionen extrahiert. Nach dem Erkalten saugt man das Ausscheidungsprodukt ab und wäscht mit Alkohol nach. Man erhält so das farblose oder nur schwach gefärbte, krystallisierte Lacton in einer Ausbeute von 0,2 g je Liter Lauge.

Der Verfasser hatte das Sulfitlaugenlacton schon im Jahre 1914 in reinem Zustande in Händen. Die Gewinnung geschah vorteilhaft durch Ausäthern der auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampften Ablauge in einem größeren Flüssigkeitsextraktor. Die Ausbeuten aus Ablaugen verschiedenster Herkunft und Art der Zellstoffkochung waren 0,25—0,3 g je Liter der frischen Ablauge, in vereinzelten Fällen 0,4—0,45 g.

Das Präparat ist (nach Beschreibung HOLMBERGS) in Wasser sehr schwer löslich, in Benzol schwer, etwas leichter in Äther, Alkohol und Eisessig; in Aceton löst es sich im Verhältnis 1:25. Das Lacton ist aus Alkohol (oder durch Fällen aus der Acetonlösung mit Wasser) umkrystallisierbar, wobei man es in kleinen, glänzenden Prismen erhält, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Verd. Natronlauge löst zum Salz der Oxysäure, die durch Salzsäure in freier Form amorph gefällt wird. Beim Aufkochen bildet sich unter Anhydrisierung krystallisiertes Lacton zurück.

Die alkoholische Lösung des Lactons wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, während Phloroglucinsalzsäure keine Reaktion gibt. Alkalische Lösungen des Lactons zersetzen sich beim Stehen an der Luft unter Gelbbraunfärbung; bei sehr sorgfältig gereinigtem Produkt ist diese Erscheinung nur schwach. Derartige bereits veränderte Lösungen geben intensive Phloroglucinreaktion.

Das Sulfitlaugenlacton entspricht der Formel $C_{20}H_{20}O_6$ und hat die theoretische Zusammensetzung (%): C 67,39; H 5,66; OCH_3 17,41. Nach HOLMBERG kommt ihm wahrscheinlich nachstehende (oder die entsprechende stereoisomere) Konstitutions-Formel zu:

```
      OCH3
HO—<benzene>—CH—CH—CH2
              |   |     >O.
HO—<benzene>—CH—CH—CO
      OCH3
```

In Sulfitablauge aus Aspen- und Birkenholz konnte HINTIKKA (19) kein Sulfitlaugenlacton feststellen.

h) Biologische Bedeutung der Verholzung.

1. Verholzung der Zelle und Verteilung des Lignins in der Pflanze.

Den Hauptsitz der Verholzung bilden die der Leitung und Festigung dienenden *Dauerorgane* der höheren Pflanzen, insbesondere die als *Stranggewebe* bezeichneten, meist prosenchymatischen Zellverbände. Für die einzelne Zelle ist die Verholzung in ihrer normalen Form ein Vorgang, der immer erst in einem einigermaßen vorgeschrittenen Entwicklungsstadium einsetzt und mit der Beendigung des Wachstums und aller zur Übernahme von Dauerfunktionen nötigen Umformungen (Zellfusionen bei Tracheen, Wandverdickung bei Sklerenchymfasern usw.) wahrscheinlich oder jedenfalls im allgemeinen endgültig abschließt. Nie sind jugendliche, teilungsfähige und in ihrer Form noch undifferenzierte Zellen oder deren Verbände (Meristeme, Cambium) schon verholzt. In diesem Stadium bestehen die Wände noch aus reinen Kohlehydraten (Cellulose, Hemicellulosen bzw. Pektinsubstanzen).

Im Verlauf der Entwicklung hat man beispielsweise bei der Ausbildung von Tracheiden beobachtet, daß die Verholzung an den Schraubenleisten beginnt, die sich als die ersten Membranteile mit Phloroglucin-Salzsäure violettrot färben. Dies scheint für ein Fortschreiten der Verholzung von innen nach außen zu sprechen. Im ausgewachsenen Gewebe sind dann umgekehrt die Mittellamellen die ligninreichsten Teile (Näheres über die Verteilung innerhalb der Zellwandschichten s. Abschnitt G von FREUDENBERG und DÜRR). In etwas anderer Weise stellt sich nach SANIO (42) der Verlauf der Verholzung in Querschnitten von Kiefernholz (mit Cambiumschicht) an Hand der Chlorzinkjodreaktion dar: Die reinen Polysaccharidwände des Cambiums färben sich blau (Cellulosereaktion). Den Übergang zu den fertig verholzten, sich gelb anfärbenden Zellwänden bilden grünliche Zonen, deren Wände jedoch nicht von innen her beginnend, sondern sofort gleichmäßig in der betreffenden Nuance *durchgefärbt* erscheinen. Während nun diese grünlichen Wände im weiteren Verlaufe den Platz der intensiv gelben Mittellamellen zu übernehmen scheinen, setzen sich von innen her, zuerst blaue, dann blaßgelbe Reaktion gebend, die Verdickungsschichten an.

Jedenfalls beginnt die Verholzung zu einem Zeitpunkt, in dem sich die Zelle im *lebenden*, plasmaerfüllten Zustande befindet. Man schließt daraus wohl mit Recht, daß die Lebensvorgänge innerhalb der Zelle, das Protoplasma, die Enzyme usw., an der Ligninbildung in irgendeiner Weise beteiligt sind. Daß im Zellinnern nie Lignin nachweisbar ist, spielt selbstverständlich keine Rolle. Im Laufe der Fertigbildung der verholzten Organe tritt dann in der Regel ein *Absterben* ein. Immer ist dies der Fall bei den der Wasserleitung dienenden Tracheen (Gefäßen) und Tracheiden, die keinerlei Zellinhalt mehr aufweisen, und ebenso bei den der Festigung dienenden Sklerenchymfasern des Libriforms sowie der vielfach, jedoch durchaus nicht immer verholzten Baststränge, deren enge Zellumina bisweilen noch geschrumpfte Plasmareste enthalten. Am Leben bleiben hingegen, trotz Verholzung, die der Leitung und Speicherung von Kohlehydraten dienenden Holzparenchym- und Ersatzzellen.

Analog liegen die Verhältnisse bei den außerhalb des Strangsystems vorkommenden verholzten Zellen und Geweben. An sklerenchymatischen Gebilden sind hier zu nennen beispielsweise die ligninreichen Steinzellen der Obstkerne, Nußschalen und des Fruchtfleisches der Birne, das zur Verholzung neigende sklerenchymatische Hypoderma mancher Blätter, z. B. von Tannen- und Fichtennadeln, ferner viele Arten von Samenhaaren. Als Beispiel eines parenchymatischen, lebenden und sogar wichtigste Funktionen ausübenden Gewebes sei genannt das (gegen die sonstige Regel) verholzte Mesophyll der Cycadeenblätter, z. B. von Cycas revoluta, und mancher Coniferennadeln, z. B. von Fichte.

Wenn die Ligninbildung mit den Lebensvorgängen innerhalb der Zelle in Zusammenhang steht, so muß sie vor allem in denjenigen Elementen, die unter Absterben in Dauerorgane der Pflanze übergehen, mit Übernahme der betreffenden Dauerfunktionen endgültig abgeschlossen sein. Für die weiterlebenden Elemente, z. B. des Holzparenchyms, erscheint eine Zunahme der Verholzung nach Abschluß des Wachstums im Prinzip nicht ausgeschlossen. Hierzu ist zu sagen, daß wir jedenfalls keinen sicheren Anhaltspunkt dafür besitzen, daß der Ligningehalt der Hölzer mit dem Alter der Bäume ansteigt. Wenn im Kernholz oft angeblich mehr Lignin gefunden wird als im Splint, so dürfte dies lediglich dadurch vorgetäuscht werden, daß gewisse Mengen im Analysengang nicht abtrennbarer „Kernstoffe", besonders Gerbstoffe, Phlobaphene, Farbstoffe usw. als „Lignin" mitbestimmt werden. Möglicherweise sind auch die Befunde von SCHWALBE und BECKER (44) über das Ansteigen des Ligningehaltes mit dem Alter des Erlenholzes so zu erklären. Übrigens wird im Kern auch bisweilen weniger Lignin gefunden als im Splint (RITTER und FLECK [41]). Während man die Verkernung, bei der die Gefäße durch die verschiedensten Ausscheidungen verstopft werden und das Holzparenchym abstirbt, wohl als eine Alterungserscheinung ansehen kann, wäre dies für die Verholzung keineswegs angebracht. Auch außerhalb des Strangsystems scheint die Verholzung mit der fertigen Ausbildung der betreffenden Dauerorgane im allgemeinen abgeschlossen zu sein. So ist die Verholzung im sklerenchymatischen Hypoderma der mehrere Jahre alten Tannennadel, wie sich an Hand der Phloroglucinreaktion zeigt, *nicht stärker*, sondern ebenso schwach wie in der einjährigen.

Was die zunehmende Verholzung junger Triebe anbetrifft, so hat man Beobachtungen von BECKMANN, LIESCHE und LEHMANN (1), wonach junge Getreidepflanzen bei der Analyse weniger und methoxylärmeres Lignin liefern als die ausgewachsenen Halme, in der Weise gedeutet, daß hier der schrittweise Aufbau der Ligninsubstanz zum Ausdruck komme und die jugendliche Pflanze ein gewissermaßen unfertiges, noch nicht voll methyliertes Lignin enthielte. Nach obigen Ausführungen dürfte demgegenüber eher anzunehmen sein, daß auch schon den allerersten Gefäßen der jungen Pflanze der volle Ligningehalt und diesem Lignin der volle Methoxylgehalt zukommt, wie er für die betreffende Gefäß- und Pflanzenart wahrscheinlich ein für allemal gegeben ist. Wenn aus der jungen Pflanze ein methoxylärmeres Ligninpräparat erhalten wird, so kann dies davon herrühren, daß der übliche Säureaufschluß hier (wie allgemein bei nur zum Teil verholzten und besonders bei grünen Geweben) ein um so unreineres Lignin liefert, je mehr die verholzten Elemente gegenüber den unverholzten, Zellinhalt führenden der Zahl und Masse nach zurücktreten (vgl. Kap. c).

Wie weiter oben gesagt wurde, scheinen ausgewachsene, schon verholzte Zellen bzw. Zellwände mit zunehmendem Alter im allgemeinen nicht mehr an Ligningehalt zuzunehmen. Der Gültigkeitsbereich dieser Regel steht indessen durchaus nicht fest. In diesem Zusammenhang sei ein vom Verfasser (24) beobachteter Fall erwähnt, wo längst ausgewachsene (unverholzte) Parenchymzellen durch äußere Einflüsse offenbar zur Bildung ligninartiger Substanz veranlaßt werden. Schneidet man vom Blatt einer Agave oder Opuntie ein Stück ab und prüft nach etwa 4 Wochen einen durch die vernarbte Stelle geführten Dünnschnitt mit Phloroglucinsalzsäure, so zeigt sich an der Grenze zwischen der vertrockneten Schicht und dem Saftgewebe, und zwar zum Teil in diesem selbst, eine Zone von kräftiger Violettrotfärbung. Besonders stark tritt die Reaktion in den die Zone durchziehenden Bastbündeln auf, die im normalen Gewebe bei Agave nur schwach, bei Opuntie gar nicht angefärbt werden. Ob es sich hier um eine echte Ligninbildung oder nur um eine Imprägnie-

rung mit „Hadromal“ (vgl. Kap. e) handelt, muß der näheren Untersuchung vorbehalten bleiben. In seinem Übergreifen auf die toten Elemente der Bastfasern erweckt der Vorgang den Eindruck einer Infiltration und erinnert an die oft eigenartige Verteilung der Phloroglucinreaktion, z. B. im Sonnenblumenmark, ferner in der Umgebung der stark verholzten Gefäße bei Aeschynomene aspera, andeutungsweise auch bei manchen Laubhölzern.

Übrigens ist obiges Auftreten der Phloroglucinreaktion nicht auf Succulente beschränkt, sondern auch sonst bisweilen an absterbenden Blättern und Blattvernarbungen (z. B. Ahorn) zu beobachten, wenn auch viel weniger deutlich. Diese Erscheinungen erwecken den Eindruck, daß vielleicht jede Zelle im Absterben oder bei unterdrückter Lebenstätigkeit — und gewissen, sonst noch dazu erforderlichen Bedingungen — Hadromal zu bilden vermag. Dies könnte für das Verständnis der Verholzung von Bedeutung sein und, wenigstens was die Hadromalbildung betrifft, für die Hypothese von FUCHS (12a) (siehe unten) sprechen, nach der im Gegensatz zur sonst geltenden Auffassung die Wachstumshemmung nicht als Folge, sondern als Ursache der Verholzung betrachtet wird. Die Frage des Reaktionsmechanismus kann hierbei ganz offen bleiben und es ist nach Ansicht des Verfassers durchaus nicht nötig, nach FUCHS einen Reduktionsprozeß anzunehmen.

2. Problem der Ligninentstehung.

Im Abschnitt G von K. FREUDENBERG und W. DÜRR wird das Lignin als hochpolymeres, größtenteils phenolartig-aromatisches Gebilde mit völlig durch Verätherung abgedeckten Phenolhydroxyl-Gruppen angesehen. In der Annahme eines in der Seitenkette hydroxylierten Propyl-brenzcatechins als Zwischenprodukt der pflanzlichen Ligninsynthese bilden die Vorstellungen der Autoren eine Erweiterung der seit langem von KLASON (31) vertretenen Hypothese, nach der das Lignin als Polymerisationsprodukt des Coniferylaldehyds bzw. Coniferylalkohols aufgefaßt wird. In struktureller Hinsicht sei im Rahmen vorliegender Betrachtungen noch hervorgehoben, daß sich bisher 2 Haupttypen von Lignin unterscheiden ließen, nämlich der Nadelholztyp, gekennzeichnet durch einen Methoxylgehalt von ca. 15—17 % sowie dadurch, daß beim Abbau, soweit er zu aromatischen Stoffen führt, nur Brenzcatechinderivate entstehen, und der Laubholztyp, gekennzeichnet durch den höheren Methoxylgehalt von ca. 21—23 % sowie dadurch, daß beim Abbau neben Brenzcatechin- auch Pyrogallolderivate auftreten. Die Feststellungen beim Abbau beziehen sich allerdings in der Hauptsache nur auf das Lignin von Fichte und Buche. Die jeweils gute Übereinstimmung der Methoxylzahlen und vieler anderer Eigenschaften, auch der Ausbeute, erlaubt aber auch ohnedies eine große Anzahl von Nadel- und Laubholzligninen dem einen oder anderen Typ zuordnen. Dem Nadelholztyp entspricht wahrscheinlich auch das Lignin der Gramineen. Weiter scheinen Ligninarten vorzukommen, die zwischen den genannten Grundtypen liegen. Inwieweit es außerdem noch Ligninarten oder -typen von niedrigerem Methoxylgehalt als dem der Nadelhölzer gibt, ist ungewiß. Die meisten der bisher gewonnenen Ligninpräparate von wesentlich niedrigerem Methoxylgehalt als 15 % stehen im Verdacht, durch Nichtligninstoffe verunreinigt zu sein. Dahin gehören auch von der Norm abweichende Präparate aus verschiedenen Teilen ein und derselben Pflanze, z. B. aus dem Rotholz der Fichtenäste, aus Blättern und Coniferennadeln[1] usw.

Die Verholzung ist offenbar kein einheitlicher Vorgang, denn neben dem eigentlichen Lignin entstehen immer gleichzeitig gewisse Mengen von „Hadromal“, dem phenolaldehydartigen Träger wichtiger Farbreaktionen zum Nach-

[1] Dem Verfasser (24) gelang es neuerdings (mit MASTAGLIO), aus extrahierten Kiefernnadeln Cutin, Protein und Gerbstoffe durch erschöpfendes Auskochen mit 8 proz. Natronlauge weitgehend zu entfernen, worauf durch Säureaufschluß ein 14,7 % OCH_3 enthaltendes, somit dem Stammholzlignin schon außerordentlich nahestehendes Ligninpräparat erhalten wurde (Ausbeute ca. 10 % der extrahierten Nadeln). Die Angaben im Kap. c und f des Hauptteiles finden hierdurch eine wichtige Ergänzung.

weis der Verholzung. Ob genetische Beziehungen zwischen Lignin und Hadromal bestehen, etwa dergestalt, daß beide aus einem gemeinsamen aromatischen Grundstoff hervorgehen, ist noch eine offene Frage (vgl. Kap. e).

Was den *Entstehungsort* des Lignins bzw. seiner Vorstufen betrifft, so sind wir hierüber noch völlig im unklaren. Bei der großen biologischen Bedeutung dieser Frage sind begreiflicherweise die verschiedensten Vermutungen ausgesprochen worden. In der Hauptsache stehen drei Möglichkeiten zur Diskussion.

1. Die Verholzung beruht auf der *Einwanderung* einer löslichen Vorstufe des Lignins in die Zellwand, deren intermicellare oder intermolekulare Zwischenräume ausfüllend. Als Vorstufen des Lignins kommen Stoffe, wie Coniferylalkohol, Eugenol, Syringenin, Coniferin usw., in Betracht, die aus löslichen Zuckern (meist werden Pentosen als Ausgangsstoffe angenommen) erzeugt und, sofern dies schon in den Blättern geschieht, durch den Cambialsaft den verholzenden Zellen zugeführt werden, anderenfalls erst im Inneren dieser Zellen selbst entstehen. Die Polymerisation zum unlöslichen Lignin geht schließlich, nach vorausgehender Adsorption, innerhalb der Zellwand vor sich (KLASON [31], v. EULER [4], WISLICENUS [53]).

2. Das Lignin entsteht durch selektive *Umwandlung* in der Zellwand bereits eingelagerter Polysaccharide, insbesondere von Pentosanen oder Pektinsubstanzen, unter dem Einfluß von Methylierungs-, Kondensations- oder Reduktionsvorgängen. So glaubt z. B. RASSOW (40) aus der Tatsache, daß die Nadelhölzer ligninreicher, aber pentosanärmer sind als die Laubhölzer, auf eine Ligninbildung auf Kosten der Pentosane schließen zu müssen. EHRLICH (3) erblickt in dem Befund, daß seine Rohpektine gewisse Ligninmengen enthalten, einen Anhaltspunkt für genetische Beziehungen zwischen Lignin- und Pektinstoffen. Angesichts ihres hohen Methylierungsgrades kommen die Pektine (wenn sie auch den Methylalkohol in anderer Bindungsform enthalten wie Lignin) schon an sich unter den Polysacchariden am ehesten als Ausgangsstoffe des Lignins in Frage. Aufgeführt sei hier noch die schon erwähnte Hypothese von FUCHS (12a), der die Verholzung als eine Folge des Absterbens der Zelle bzw. ihrer durch äußeren Zwang herabgeminderten Lebenstätigkeit betrachtet. Infolge des dabei eintretenden Sauerstoffmangels veratmet die Zelle, wie er annimmt, den gebundenen Sauerstoff von Zellwandkohlenhydraten, die sich dadurch in das O-ärmere, C-reichere Lignin umwandeln.

3. Zwischen den beiden Möglichkeiten 1 und 2 sind die verschiedensten *Kombinationen* denkbar. Beispielsweise könnte die oben schon erwähnte Uneinheitlichkeit des Verholzungsvorgangs (Entstehung von „Hadromal" neben dem eigentlichen Lignin) unter anderem[1] darin begründet sein, daß einerseits kleine Mengen eines der unter 1 genannten aromatischen Stoffe als *Hadromalbildner* in die Zellwand einwandern, während gleichzeitig — unabhängig oder als Folge davon — eine Umwandlung von Zellwandpolysacchariden zu (eigentlichem) Lignin stattfindet.

3. Vermutungen über den Zweck der Verholzung.

Angesichts der Tatsache, daß gerade das Leitungs- und Festigungssystem der Pflanze den Hauptsitz der Verholzung bildet, erhebt sich die Frage, ob die Zellwand durch die Einlagerung von Lignin bestimmte Eigenschaften erlangt, die sie für die genannten Zwecke besonders geeignet machen. Hierüber wurden verschiedene Untersuchungen und Betrachtungen angestellt. Nach SONNTAG (45), dessen Arbeiten besonders erwähnt seien, unterscheidet sich die verholzte Membran von der unverholzten durch *verminderte Zugfestigkeit*,

[1] Im Gegensatz zur weiter oben verzeichneten Möglichkeit, daß Hadromal und Lignin nebeneinander aus ein und derselben Grundsubstanz (Phenolkörper, Kohlehydrat) hervorgehen könnten.

erhöhte Duktilität (derzufolge sie auch über die Elastizitätsgrenze hinaus nachgeben kann) und ein stark *vermindertes Quellungsvermögen.* Nach anderen Befunden besitzt sie auch *größere Härte, Druckfestigkeit, Steifheit* und eine *erhöhte Durchlässigkeit für Wasser.*

Es ist klar, daß das verminderte Quellungsvermögen und die erhöhte Wasserdurchlässigkeit für das Wandmaterial von Leitungsorganen von größter Bedeutung und, wie anzunehmen, gegenüber reinen Polysaccharidwandungen von Vorteil sein muß. Hervorzuheben ist an dieser Stelle noch das von der Cellulose abweichende *spezifische Sorptionsvermögen* des Lignins, das mit der Verholzung auch auf die Zellwand übertragen wird. Nach Untersuchungen von WEDEKIND und GARRE (49) ist (isoliertes) Lignin besonders zur Aufnahme *basischer* Stoffe befähigt; diese werden irreversibel, vermutlich chemisch gebunden, Säuren dagegen reversibel (wahrscheinlich unter Bildung fester Lösungen). KALB, NEVELY und TOURSEL (27) haben die quantitativen Verhältnisse der Basenaufnahme studiert und dabei die Ausbildung eines Maximums festgestellt; wie sie zeigten, läßt sich die „Alkalizahl" als Mittel zur Charakterisierung von Pflanzenligninen verwenden. Der überwiegend saure Charakter des Lignins bedingt auch die selektive Anfärbbarkeit der verholzten Zellwand durch *basische* Farbstoffe, eine Eigenschaft, die in der Histochemie seit langem zum Nachweis der Verholzung ausgenützt wird. Inwieweit das besondere Sorptionsvermögen der verholzten Zellwände der lebenden Pflanze nützlich ist, steht nicht fest. Daß diese Eigenschaft bei den häufig vorkommenden Imprägnierungen von Geweben mit den verschiedensten Stoffen (gefärbte Hölzer, Kernholz) eine Rolle spielt, ist nicht unwahrscheinlich.

Was die besonderen Eigenschaften der verholzten Zellwände in mechanischer Hinsicht betrifft, so sind sie mit der allgemein geltenden Auffassung vereinbar, wonach dem Lignin, ähnlich den Hemicellulosen, die Funktionen einer *Kittsubstanz* zukommen. Es ist selbstverständlich, daß die Erhöhung der Druckfestigkeit und Steifheit das Baumaterial in Stamm, Wurzeln und Ästen besonders geeignet machen muß, den dortigen Beanspruchungen standzuhalten. Dementsprechend sind dies auch die ligninreichsten Teile. Ebenso leuchtet ein, daß die meist in ausgesprochener Weise auf Zug beanspruchten biegsamen und elastischen Bastfasern gewöhnlich weniger, häufig überhaupt nicht verholzt sind. In Übereinstimmung mit diesem Prinzip beobachtet man auch dann eine auffallende Versteifung des Gewebes, wenn Pflanzenteile ausnahmsweise der Verholzung anheimfallen, die sonst im allgemeinen nicht davon betroffen werden. Dies gilt z. B. für das Mesophyll von Cycadeen und spricht, zusammen mit dem hohen OCH_3-Gehalt des Unhydrolysierbaren (Kap. f) dafür, daß hier wirkliche Ligninbildung und nicht nur oberflächliche Imprägnierung mit Hadromal vorliegt.

Im Anfang dieses Kapitels wurde auf die bedeutsame Tatsache hingewiesen, daß die Verholzung mit einem Abschluß des Wachstums zusammenfällt, wobei diejenigen Zellen, deren Wandungen zu Leit- und Festigungselementen ausgestaltet werden, auch gleichzeitig zum Absterben kommen, während gewisse andere in reduzierter Lebenstätigkeit verharren, bis auch hier im Lauf der Zeit — ohne daß die Zellwände ihre Form noch ändern — das Leben schließlich erlischt. In dieser *Sistierung des Wachstums* vermutet SCHELLENBERG (43) den eigentlichen Zweck der Verholzung. Nach seiner Ansicht muß die Pflanze einen unbedingten Vorteil davon haben, wenn die einmal fertig gebildeten Elemente sich nicht mehr verändern können.

Eine Frage für sich ist die nach der näheren Ursache, dem „Reaktionsmechanismus" der Wachstumshemmung. Es liegt nahe, hier an die physikalischen und chemischen Veränderungen zu denken, welche die Zellwand durch den Verholzungsprozeß selbst erfährt. Die Durchwachsung der hydrolysierbaren Cellulose mit dem chemisch wie enzymatisch *unhydrolisierbaren* Lignin verleiht auch dem komplexen Gebilde „Holz" im Vergleich zur unverholzten Zellwand neue Eigenschaften, die in einer allgemeinen Hemmung der normalen Cellulosereaktionen zum Ausdruck kommen. Auf die verminderte Quellbarkeit wurde weiter oben bereits hingewiesen; sie ist wohl der Hauptgrund, weshalb

es z. B. in vitro nicht gelingt, durch ausgesprochene Celluloselösungsmittel, wie Kupferoxydammoniak oder mit Hilfe der Xanthogenatreaktion die Cellulose des Holzes vom Lignin zu trennen. Auch durch viele celluloselösende Enzyme werden Holz bzw. die im Holz vorhandenen Polysaccharide nicht oder doch nur schwer angegriffen (Unverdaulichkeit der Holzfaser durch Pflanzenfresser, unvollständige Ausnützung durch Käferlarven usw.). Hält man sich diese Tatsachen vor Augen, so wird der Hergang der Wachstumssistierung verständlich: die mit dem Wachstum verbundenen Änderungen der Zellwand (Ausweitung, Zellfusionen) erfordern eine (evtl. vorübergehende) Auflösung von Zellwandteilen, was sicherlich unter Zuhilfenahme von Enzymen geschieht. Es ist wahrscheinlich, daß dies nicht mehr stattfinden kann, wenn die Angriffsmöglichkeit dieser Enzyme infolge der Verholzung unterbunden ist.

Über das Wachstum *während* der Verholzung ist noch zu sagen, daß die einzelne Zelle wie die Pflanze selbst immer nur in dem noch unverholzten Teil wachsen kann.

Schließlich sei noch die Annahme verzeichnet, daß der Verholzung eine Art *Schutzwirkung* zukomme. Die oben erwähnte erhöhte Widerstandsfähigkeit der verholzten Faser gegenüber dem Angriff durch niedere und höhere Organismen gibt dieser Ansicht eine gewisse Berechtigung.

4. Verbreitung der Verholzung im Pflanzenreich.

Unter den *Kryptogamen* tritt bei den systematisch tiefer stehenden Formen, nämlich den Algen, Pilzen und Moosen, keine Verholzung auf. Hiervon kommt den am höchsten stehenden Moosen insofern eine gewisse Sonderstellung zu, als ihre Zellwände pektinähnliche Substanzen enthalten, die angesichts ihres geringen Äther-Methoxylgehaltes vielleicht als Vorstufen des Lignins betrachtet werden können. In der anschließenden Abteilung der Gefäßkryptogamen (Pteridophyten) zeigen bereits die Schachtelhalme die Fähigkeit, einzelne verholzte Gefäße auszubilden; in größerem Umfange verholzt sind die Bärlappe und Farne. Bei den *Phanerogamen* ist starke Verholzung allgemein verbreitet.

Soweit sich heute überblicken läßt, scheinen systematisch tiefer stehende Formen der Gefäßpflanzen im allgemeinen methoxylärmere Lignine (Nadelholztyp), höher stehende dagegen methoxylreichere Lignine (Laubholztyp) zu erzeugen.

Literatur.

(*1*) Beckmann, Liesche u. Lehmann: Lignin aus Winterroggenstroh. Ztschr. f. angew. Ch. **34**, 285 (1921).

(*2*) Dorée u. Barton-Wright: Metalignin, ein neuer Typus von Alkalilignin. Biochem. Journ. **21**, 290 (1927).

(*3*) Ehrlich: Über die Chemie des Pektins und seine Beziehungen zur Bildung der Inkrusten der Cellulose. Cellulosechemie **11**, 161 (1930). — (*4*) Euler, v.: Über dem Lignin nahestehende Harze und Gerbsäuren der Fichtennadeln. Cellulosechemie **2**, 128 (1921). — Ebenda **3**, 1 (1922).

(*5*) Freudenberg u. Harder: Formaldehyd als Spaltstück des Lignins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 581 (1927). — (*6*) Freudenberg, Zocher u. Dürr: Weitere Versuche mit Lignin. Ebenda **62**, 1814 (1929). — (*7*) Friedrich: Tautomere Formen im löslichen Lignin. Ztschr. f. physiol. Ch. **168**, 50 (1927). — (*8*) Friedrich u. Brüda: Darstellung von Primärlignin. Monatshefte f. Chemie **46**, 597 (1926). — (*9*) Friedrich u. Diwald: Zur Kenntnis des Lignins. Ebenda **46**, 31 (1925). — (*10*) Fuchs: Chemie des Lignins, S. 35. — (*11*) Ebenda, S. 36. — (*12*) Aufschluß des Lignins mit methyglykolischer Salzsäure. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2125 (1929. — (*12a*) Chemie des Lignins, S. 243, 244.

(*13*) Grüss: Über ein neues Holz- und Vanillinreagens. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **38**, 361 (1921).

(*14*) HÄGGLUND u. BJÖRKMAN: Untersuchungen über das Salzsäurelignin. Bioch. Ztschr. **147**, 74 (1924). — (*15*) HÄGGLUND u. URBAN: Zur Kenntnis des Fichtenholzlignins. Ebenda **207**, 1 (1929). — (*16*) Zur Kenntnis der Ligninacetale. Cellulosechemie **8**, 69 (1927). — (*17*) Ligninacetale. Ebenda **9**, 49 (1928). — (*18*) HILLMER: Löslichkeit von Lignin in Phenolen. Ebenda **6**, 169 (1925). — (*19*) HINTIKKA: Sulfitlaugenlacton. Cellulosechemie **2**, 87 (1921) (Referat). — (*20*) HÖNIG u. SPITZER: Über Lignisolfosäuren. Monatshefte f. Chemie **39**, 1917. — (*21*) HOLMBERG: Sulfitlaugenlacton. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2389, 2406 (1921). — (*22*) HOLMBERG u. WINTZELL: Über Alkalilignine. Ebenda **54**, 2417 (1921).

(*23*) JONAS: Zur Kenntnis der Lignin- und Huminsubstanzen. Ztsch. angew. Chem. **34**, 289 (1921).

(*24*) KALB, unveröffentlicht. — (*25*) KALB, KUCHER u. TOURSEL, vorläufig FR. O. KUCHER: Zur Darstellung und quantitativen Bestimmung des Lignins mit Untersuchungen an Holzarten, Obstkern- und Nußschalen. Dissert., München 1929. — (*26*) KALB u. LIESER mit HAHN, NEVELY u. KOCH: Zur Isolierung des Lignins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1007 (1928). — (*27*) KALB, NEVELY u. TOURSEL: Über die Aufnahme von Basen durch WILLSTÄTTER-Lignin und die damit verbundenen Quellungserscheinungen. Cellulosechemie **12**, 1 (1931). — (*28*) KALB u. SCHOELLER: Zur Frage der Cellulosebestimmung mit Phenol. Ebenda **4**, 38 (1923). — (*29*) KLASON: Zur Konstitution des Fichtenholzlignins. Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1864 (1920); Ligninreaktionen. Ebenda, S. 1862. — (*30*) Zur Konstitution des Fichtenholzlignins. Ebenda **56**, 300 (1923). — (*31*) Fichtenholzlignin, Nahrungssaft der Fichte. Ebenda, **62**, 635 (1929). In Memoriam. Papierfabr. **28**, 772 (1931). — (*32*) Quantitave Zusammensetzung des Lignins in verschiedenen Pflanzen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1548 (1930). — (*33*) KÖNIG u. RUMP: Chemie und Struktur der Zellmembran. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28**, 177 (1914). — (*34*) KÜRSCHNER: Die Aufspaltung der Hölzer in Cellulose und Nitrolignine. Cellulosechemie **12**, 281 (1931). — (*35*) KÜRSCHNER u. HOFFER: Eine neue quantitative Cellulosebestimmung. Chem.-Ztg. **55**, 161, 182 (1931).

(*36*) MELANDER: Ligninuntersuchungen. Cellulosechemie **2**, 41 (1921).

(*37*) PHILLIPS: Fraktionierte Extraktion des Lignins aus Maiskolben. Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1986 (1928). — (*38*) POWELL u. WHITTAKER: Vergleich von Ligninen, die von verschiedenen Hölzern stammen. Journ. Chem. Soc. London **127**, 132 (1925).

(*39*) RASSOW u. GABRIEL: Über Fichtenholzlignin. Cellulosechemie **12**, 290, 318 (1931). — (*40*) RASSOW u. LÜDE: Über Bambuslignin. Ztschr. f. angew. Ch. **44**, 827 (1931). — (*41*) RITTER u. FLECK: Vgl. HÄGGLUND, Holzchemie, S. 171 ff.

(*42*) SANIO: Anatomie der gemeinen Kiefer. Pringsheims Jahrb. f. wiss. Botanik **9** (1873/74). Siehe auch KÖNIG u. RUMP (33). — (*43*) SCHELLENBERG: Pringsheims Jahrb. f. wiss. Botanik **29**, 237 (1896). — (*44*) SCHWALBE u. BECKER: Die chemische Zusammensetzung des Erlenholzes. Ztschr. f. angew. Ch. **33**, 14 (1920); vgl. HÄGGLUND: Holzchemie, S. 170 ff. — (*45*) SONNTAG: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **19**, 138 (1901); Landw. Jahrb. **21**, 866 (1892).

(*46*) TIEMANN u. HAARMANN: Coniferin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 608 (1874).

(*47*) UNGAR, E.: Beiträge zur Kenntnis der verholzten Faser, S. 74. Budapest: Druckerei der Pester Lloyd-Gesellschaft 1916 (Dissert. a. d. Labor. WILLSTÄTTER, Zürich 1914). — (*48*) URBAN: Zur Kenntnis des Fichtenholzes. Cellulosechemie **7**, 73 (1926) (Dissert. a. d. Labor. K. FREUDENBERG).

(*49*) WEDEKIND u. GARRE: Über das Sorptionsvermögen des Lignins. Ztschr. f. angew. Chem. **41**, 107 (1928). — (*50*) WEDEKIND u. KATZ: Erkenntnis des Lignins. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1172 (1929). — (*51*) WILLSTÄTTER u. KALB: Über die Reduktion von Lignin und Kohlehydraten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2637 (1922). — (*52*) WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER: Hydrolyse der Cellulose. Ebenda **46**, 2403 (1913). — (*53*) WISLICENUS: Kolloidchemie des stofflichen Aufbaues und Abbaues der pflanzlichen Gerüstcellulose, des „Lignins“ und der Holzfaser. Cellulosechemie **6**, 45 (1925). — Der kolloidchemische Aufbau des Holzes. Naturwissenschaften **18**, 387 (1930).

Sachverzeichnis.

(A) hinter den Seitenziffern bedeutet, daß sich auf der betreffenden Seite eine Abbildung befindet.

Handbuch der Pflanzenanalyse. Herausgegeben von Professor Dr. **Gustav Klein,** ehem. o. Professor an der Universität Wien, jetzt Leiter des Biologischen Laboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., ord. Honorarprofessor an der Universität Heidelberg.

Erster Band: **Allgemeine Methoden der Pflanzenanalyse.** Mit 323 Abbildungen. XII, 627 Seiten. 1931. RM 66.—; gebunden RM 69.—

Zweiter Band: **Spezielle Analyse I:** Anorganische Stoffe. Organische Stoffe I. Mit 164 Abbildungen. XI, 973 Seiten. 1932. RM 96.—; gebunden RM 99.—

Vierter Band: **Spezielle Analyse III:** Organische Stoffe III. Besondere Methoden. Tabellen. Erscheint im Frühjahr 1933

Untersuchungen über Enzyme. Unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von Geh. Rat Professor Dr. **Richard Willstätter,** München. In zwei Bänden. Mit 183 Abbildungen.

Erster Band: XVI, 860 Seiten. 1928. Zweiter Band: XI, 915 Seiten. 1928. Beide Bände werden nur zusammen abgegeben. RM 124.—; gebunden RM 138.—*

Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. 7 Abhandlungen. Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München. Von **Richard Willstätter** und **Arthur Stoll.** Mit 16 Textfiguren und einer Tafel. VIII, 448 Seiten. 1918. RM 20.—*

Aus: Emil Fischer †, Gesammelte Werke. Herausgegeben von **M. Bergmann.**

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente I (1884—1908). VIII, 912 Seiten. 1909. Unveränderter Neudruck 1925. RM 57.—; gebunden RM 60.—*

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente II (1908—1919). IX, 534 Seiten. 1922. RM 19.—; gebunden RM 22.—*

Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. Von Dr. **L. Rosenthaler,** a. o. Professor an der Universität Bern. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 4 Abbildungen. IV, 160 Seiten. 1928. RM 9.—*

Die Saponine. Von Dr. med. et phil. et Mag. Pharm. **Ludwig Kofler,** a. o. Professor für Pharmakognosie und Vorstand des Pharmakognostischen Instituts der Universität Innsbruck. Mit 7 Abbildungen und 19 Tabellen im Text. X, 278 Seiten. 1927. RM 18.80

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten. Herausgegeben von **A. Heffter** †, ehem. Professor der Pharmakologie an der Universität Berlin. Fortgeführt von **W. Heubner,** Professor der Pharmakologie an der Universität Berlin.

Zweiter Band, 2. Hälfte: Mit 184 zum Teil farbigen Textabbildungen. 1375 Seiten. 1924. RM 87.—*

Hyd [illegible]
Mutterkorn. **Digitalisgruppe.** Phlorhizin. **Saponingruppe.** Gerbstoffe. Filixgruppe. Bittermittel; Cotoin. Aristolochin. Anthrachinonderivate; Chrysarobin; Phenolphthalein. Koloquinten (Colocynthin). Elaterin; [illegible] apin (Scammonin); Gummigutti; Cambogiasäure; Euphorbium; Lärchenschwamm; Agaricinsäure. Pilzgifte. Ricin; Abrin; Crotin. Tierische Gifte. Bakterientoxine.

* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher des Verlages Julius Springer-Berlin wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.

Verlag von Julius Springer / Berlin

Biochemisches Handlexikon. Herausgegeben von Professor Dr. med et phil. h. c. **Emil Abderhalden,** Direktor des Physiologischen Institutes der Universität Halle a. d. S. Bearbeitet von Fachgelehrten. In 7 Bänden nebst Ergänzungsbänden.

Zweiter Band: **Gummisubstanzen. Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Pektinstoffe, Huminsubstanzen, Stärke, Dextrine, Inuline, Cellulosen, Glykogen, Die einfachen Zuckerarten, Stickstoffhaltige Kohlehydrate, Cyklosen, Glucoside.** V, 729 Seiten. 1911. RM 65.50; gebunden RM 68.—*

Achter Band (1. Ergänzungsband): **Gummisubstanzen. Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Pektinstoffe, Huminstoffe, Stärke, Dextrine, Inuline, Cellulosen, Glykogen, Die einfachen Zuckerarten und ihre Abkömmlinge. Stickstoffhaltige Kohlehydrate, Cyklosen. Glukoside. Fette und Wachse. Phosphatide. Protagon. Cerebroside, Sterine. Gallensäuren.** Bearbeitet von Andor Fodor, Halle a. d. S., Dionys Fuchs, Budapest, Ad. Grün, Aussig, Géza Zemplén, Budapest. VI, 507 Seiten. 1914. Neudruck 1920. Gebunden RM 46.—*

Zehnter Band (3. Ergänzungsband): **Tierische Farbstoffe** (Blutfarbstoffe, Hämine, Porphyrine. Gallenfarbstoffe. Pyrrolderivate). **Nucleoproteide und Nucleinsäuren. Purinsubstanzen. Pyrimidine. Sterine. Gallensäuren. Kohlehydrate** (Polysaccharide und Monosaccharide). **Stickstoffhaltige Kohlehydrate. Cyclosen. Glucoside.** Bearbeitet von O. Dalmer, Darmstadt, F. Klänhardt, Bitterfeld, William Küster, Stuttgart, S. J. Thannhauser, München, Géza Zemplén, Budapest. VI, 943 Seiten. 1923. RM 83.—; gebunden RM 88.—*

Dreizehnter Band (6. Ergänzungsband): **Gummisubstanzen. Hemicellulosen. Pflanzenschleime. Pektinstoffe. Huminstoffe. Stärke. Dextrine. Kohlehydrate der Inulingruppe. Cellulosen. Lignocellulose und Lignin. Glykogen. Einfache Kohlehydrate: Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide. Abkömmlinge der einfachen Zuckerarten. Anhang: Alkohole. Ein- und zweibasische Säuren. Stickstoffhaltige Kohlehydrate. Cyklosen. Glykoside.** Bearbeitet von Géza Zemplén, Budapest. V, 1085 Seiten. 1931. RM 136.—; gebunden RM 139.—*

Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. Von Ing. Chem. **Hans Vogel,** Assistent an der Universität Genf und Dr. ès. sc. **Alfred Georg,** Assistent und Privatdozent an der Universität Genf. XI, 663 Seiten. 1931. RM 120.—; geb. RM 126.—*

Die oxydativen Gärungen. Von Dr. **K. Bernhauer,** Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag, Leiter der biochemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums. VIII, 196 Seiten. 1932. RM 16.80; gebunden RM 18.—

Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse. Von **Heinz Ohle,** Berlin. (Sonderausgabe des gleichnamigen Beitrages in „Ergebnisse der Physiologie", Band 33.) Mit 7 Abbildungen. IV, 146 Seiten. 1931. RM 7.80

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Dr. **Fritz Mayer,** a. o. Honorar-Professor an der Universität Frankfurt a. M. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 5 Textabbildungen. VII, 265 Seiten. 1924. Gebunden RM 13.—*

---

* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.